

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-192844

(43)Date of publication of application : 17.07.2001

---

(51)Int.Cl. C23C 18/16  
C09J 5/00  
C09J201/00  
C23C 18/24  
H05K 3/38

---

(21)Application number : 2000-330415 (71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1993 (72)Inventor : O TOUTO  
ASAI MOTOO

---

(30)Priority

Priority number : 05116903 Priority date : 19.05.1993 Priority country : JP

---

### (54) ADHESIVE FOR ELECTROLESS PLATING, ADHESIVE LAYER FOR ELECTROLESS PLATING AND PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To establish an adhesive technique for electroless plating capable of stably providing a printed wiring board excellent in peel strength even in wiring having higher density and higher in pattern precision.

SOLUTION: In this printed circuit board, a homogeneous mixture of a photosensitive resin and a thermoplastic resin is used as a heat resistant resin matrix of an adhesive for electroless plating, this mixture is moreover subjected to hardening treatment to form a homogeneous resin composite body having a pseudo uniformly compatibilized structure, a co-continuous structure or a spherical domain structure, this resin composite body is used as an adhesive layer for electroless plating, and furthermore, the adhesive layer for electroless plating is formed on a substrate. In this way, the resin matrix of the adhesive layer for electroless plating is made tough without deteriorating its heat resistance, electrical insulating properties and chemical stability, and the printed wiring board excellent in peel strength even in wiring having higher density and higher in pattern precision can stably be provided.

JAPANESE

[JP,2001-192844,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD  
PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL  
PROBLEM MEANS OPERATION EXAMPLE DESCRIPTION OF  
DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

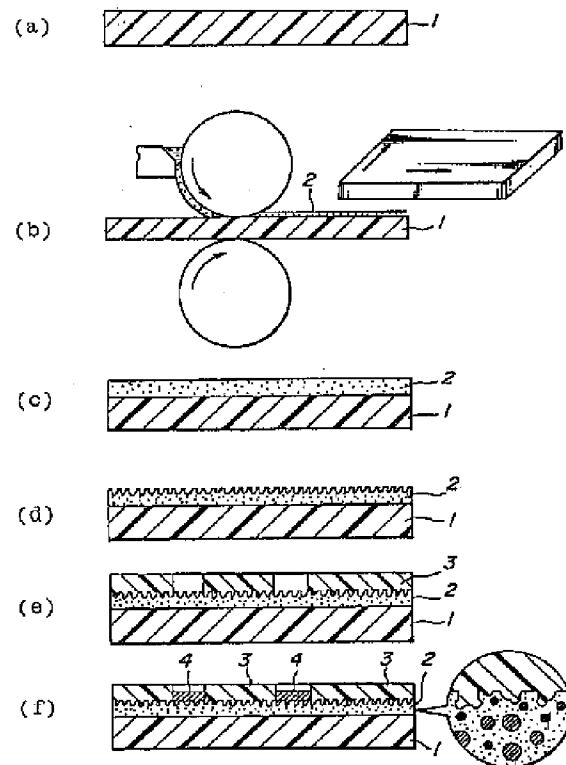
[Industrial Application]This invention is especially higher-density about the printed wired board which used the adhesives for nonelectrolytic plating, the adhesives layer for nonelectrolytic plating, and it, and is a proposal about the adhesives technology for nonelectrolytic plating in which it is stabilized and the printed wired board which is excellent in peel strength also in high wiring of pattern accuracy can be provided.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the thing of the densification by the fine pattern corresponding to [ in connection with progress of electronic industry ] a miniaturization or improvement in the speed of the electronic device in the patchboard which mounts a printed circuit board and LSI, and high reliability is called for.

[0003]For this reason, these days, after applying adhesives to a substrate face, forming an adhesives layer as a method of forming a conductor in a patchboard and roughening the surface of this adhesives layer, the additive process which performs nonelectrolytic plating and forms a conductor is capturing the spotlight. In order according to this method to perform nonelectrolytic plating and to form a conductor after resist formation, it is higher-density than the etched foil method (subtractive process) that etching performs pattern formation, and there is the feature which can produce high wiring of pattern accuracy by low cost.

[0004]In such an additive process, the method of providing the

Drawing selection **Drawing 1**

[Translation done.]

detailed unevenness by chemical etching in the conductor forming face side of an adhesives layer is conventionally known as a means to improve the adhesion (henceforth "peel strength") of a conductor and an adhesives layer. Since the unevenness provided in the adhesive layer surface is filled up with plating metal, such as copper plating, according to this method, peel strength is improvable according to the anchor effect by that unevenness. An improvement of the peel strength by such an anchor effect is made by enlarging intensity of the heat resistant resin matrix which generally constitutes enlarging destructive area, a conductor metal, or adhesives.

[0005]

[Problem to be solved by the invention]However, it is higher-density, and in the latest additive type printed wired board as which high wiring of pattern accuracy is required, in order to form the minute pattern of a resist with sufficient accuracy, it is necessary [ it ] to make small the anchor formed by surface roughening of an adhesives layer. Therefore, in the above-mentioned conventional technology, if an anchor is made small, as a result of destructive area's becoming small, peel strength produced the problem of falling remarkably.

[0006]In order to solve this problem, there is the method of enlarging intensity of the heat resistant resin matrix which constitutes a conductor metal or adhesives. However, according to an inventor's experiment, by the conventional printed wired board using thermosetting resin and a photopolymer as a heat resistant resin matrix which constitutes adhesives, using copper as a conductor metal. It turned out that exfoliation of the electroless plating film which forms a conductor is produced by destruction of a heat resistant resin matrix. That is, he has noticed that the cause of a fall of the above-mentioned peel strength is in the insufficient strength of the heat resistant resin matrix which constitutes adhesives.

[0007]Then, in order to solve the above-mentioned problem which conventional technology has, the main purpose of this invention, Without reducing heat resistance, electric insulation, and chemical stability, are the heat resistant resin matrix which constitutes adhesives in carrying out toughening, and other purposes of this invention, It is in providing the adhesives layer for nonelectrolytic plating which is excellent in adhesion with an electroless plating film, and the purpose of further others of this invention is higher-density, and there is in establishing the technology in which it is stabilized and the printed wired board which is excellent in peel strength also in high wiring of pattern accuracy can be provided.

[0008]

[Means for solving problem]As a result of inquiring wholeheartedly about an intensity improvement of the heat resistant resin matrix which constitutes adhesives towards realization of the above-mentioned purpose, inventors as a heat resistant resin matrix which constitutes adhesives, By using the resin complex which hardens this further as an adhesives layer using mixed resin of an unhardened photopolymer and thermoplastics, Even if the anchor depth formed of roughening treatment was small, it found out that the printed wired board which is excellent in bond strength with a conductor metal could be provided, and thought out to this invention.

[0009](1) -- the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention, [ namely, ] The heat resistant resin powder [ finishing /

curing treatment ] which is fusibility to acid or an oxidizer, In the adhesives for nonelectrolytic plating distributed in the heat resistant resin matrix which is not hardened [ which serves as poor solubility to acid or an oxide when curing treatment is performed ], Said heat resistant resin matrix comprises a mixture which adjusts the compatibility of an unhardened photopolymer and thermoplastics, and being in a compatible state or an immiscible state, and dissolving into a solvent has [ said mixed resin ] preferred things. When this mixed resin is in a compatible state and this is hardened, the false uniform compatible structure, co-continuous structure, and spherical domain structure which are mentioned later can be acquired by adjusting phase separation speed and a cure rate. When this mixed resin is in an immiscible state, spherical domain structure can be acquired by stiffening this as it is.

(2) The adhesives layer for nonelectrolytic plating of this invention, By performing curing treatment to the adhesives for nonelectrolytic plating given in the above (1), it comprises a resin complex formed on the base substance, and, as for the resin complex, it is preferred that a photopolymer and thermoplastics form either false uniform compatible structure, co-continuous structure and spherical domain structure. As a base substance, the thing of various form including the substrate containing the printed wired board in which the conductor circuit was formed, and fibrous and the shape of a rod-like ball can be used.

(3) The printed wired board of this invention is a printed wired board which forms the adhesives layer for nonelectrolytic plating given in the above (2) on a substrate, forms a roughened surface in the surface (conductor forming face) of that adhesives layer for nonelectrolytic plating, and forms a conductor circuit on that roughened surface.

[0010]

[Function](1) The feature of the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention is that it comprises a mixture of an unhardened photopolymer and thermoplastics as that adhesives matrix. Thereby, toughening of the resin matrix of the above-mentioned adhesives can be carried out, without reducing heat resistance, electric insulation, and chemical stability. As for the above-mentioned adhesives for nonelectrolytic plating, it is desirable to mix unhardened a photopolymer and thermoplastics homogeneously in the state of compatibility.

[0011]The Reason for using here mixed resin of a compatible state which was mentioned above as a heat resistant resin matrix of the adhesives for nonelectrolytic plating is easily controllable [ the resin structure of the resin complex which consists of a photopolymer obtained by hardening and thermoplastics ] by the curing conditions.

[0012]After carrying out melting of the thermoplastics into a solvent with the method and heating in which resin is dissolved as a method for carrying out mixture dispersion of unhardened a photopolymer and thermoplastics homogeneously in the state of compatibility, there are the method of mixing a photopolymer, etc. Especially, the method of dissolving resin is suitably used into a solvent. This Reason has good workability and is because resin can be dissolved at low temperature. As the above-mentioned solvent, there are dimethylformamide (DMF), a normal methyl pyrroline boss (NMP), a methylene chloride, etc., for example.

[0013]As for a heat resistant resin matrix, in the adhesives of this invention, it is desirable for the compounding ratio of an unhardened photopolymer and thermoplastics to be 15 - 50wt% in the content of thermoplastics. When content of thermoplastics cannot raise the toughness of an adhesives layer and exceeds 50wt% on the other hand less than [ 15wt% ], this Reason is difficult to apply and is because it becomes difficult to form a smooth and uniform adhesives layer.

[0014]The viscosity of the adhesives for nonelectrolytic plating of this invention is 25 \*\* measurement, and it is desirable that it is 0.5 - 10 Pa-s. This is because leveling nature falls, a smooth adhesion side cannot be acquired, sedimentation of heat resistant resin powder will not be able to be caused, and sufficient roughened surface will not be able to be acquired by less than 0.5 Pa-s on the other hand but adhesion with an electroless plating film will fall, if 10 Pa-s is exceeded.

[0015](2) The feature of the adhesives layer for nonelectrolytic plating of this invention is at the point of using the resin complex of a photopolymer and thermoplastics, as that resin matrix. Thereby, the adhesives layer for nonelectrolytic plating which is excellent in adhesion with an electroless plating film can be provided.

[0016]Here the Reason for using the resin complex of a photopolymer and thermoplastics as a heat resistant resin matrix of an adhesives layer, It is because toughening of the whole resin matrix can be attained, without reducing heat resistance, an elastic modulus, electric insulation, and chemical stability, as a result of becoming possible to reveal both the characteristic physical properties which a photopolymer shows, and toughness peculiar to thermoplastics, if a resin complex is used.

[0017]As for the above-mentioned resin complex, in this adhesives layer for nonelectrolytic plating, it is desirable to form false uniform compatible structure, co-continuous structure, or spherical domain structure. The thermosetting resin or the photopolymer which (a). false uniform compatible structure shows a what is called LCST type (Low Critical Solution Temperature) phase diagram here, The particle diameter of a composition resin particle is below 0.1  $\mu\text{m}$  in the measured value by transmission electron microscope observation, and the glass-transition-temperature peak value of resin by dynamic viscoelasticity measurement as used in a resin complex with thermoplastics means the state of being one. This state is close to the ideal mixed state of resin.

An inventor is the new concept invented uniquely.

The conditions of dynamic viscoelasticity measurement [ in / here / this invention ] are parts for vibrational frequency 6.28 rad/sec and heating-rate/of 5 \*\*. Namely, this false uniform compatible structure maintaining physical properties peculiar to photopolymers, such as thermosetting resin, such as an epoxy resin, or an acrylic resin. It is a more homogeneous structure which shows the introductory effect beyond physical properties peculiar to thermoplastics, such as polyether sulphone (PES), and the interaction of thermosetting resin or a photopolymer, and thermoplastics is very strong. Even if the structure of this resin complex etches the fracture of that using the solvent in which thermoplastics is dissolved, the surface state is [ etching before ] almost changeless, and understands it from a homogeneous thing. As for each disruptive strength and tensile

strength of that, the resin complex which forms such a false uniform compatible structure shows a value higher than the case of each composition sole resin.

[0018]The effect by the structure of such a resin complex becomes remarkable especially, when the content of the thermoplastics (for example, PES) in said complex is 15 - 50wt% in solid content. The content of thermoplastics this Reason less than [ 15wt% ], It is because there are few thermoplastics molecules which become entangled with the meshes of a net of a resinous principle, so the interaction of a between [ thermosetting resin or a photopolymer, and thermoplastics ] will become small by reduction of the point constructing a bridge if the effect of toughening is not fully demonstrated but the content of thermoplastics exceeds 50wt% on the other hand.

[0019]Such a false uniform compatible structure dissolves thermoplastics in a solvent if needed, and mixes it with unhardened thermosetting resin or a photopolymer uniformly. Then, it is 0.1 at the measured value according the particle diameter of a composition resin particle to transmission electron microscope observation making a cure rate quick and/or by making phase separation speed late. It is formed by using below mum.

[0020]As the 1st method, when using a photopolymer, specifically, It is made to harden with the cure rate exceeding the point determined by the photo-curing factor of a photopolymer, for example, an initiator and a sensitizer, the photosensitive monomer, an exposing condition, etc. forming [ false uniform phase ], On the other hand, when using thermosetting resin, there is the method of stiffening with the cure rate exceeding the point determined by one sort or two sorts or more of factors chosen from among the curing temperature of thermosetting resin, the kind of hardening agent, and the existence of photosensitive grant forming [ false uniform phase ]. The point here forming [ false uniform phase ] means the lower limit of a cure rate which can acquire the false uniform compatible structure where the particle diameter of the resin particle which constitutes a complex is below 0.1 mum in the measured value by TEM observation.

[0021]There is the method of stiffening at the phase separation speed which does not exceed the point determined as the 2nd method by the crosslinking density of an unhardened photopolymer or unhardened thermosetting resin or any one or more sorts of factors of a molecular weight forming [ false uniform phase ]. With the measured value according [ the particle diameter of the resin particle which constitutes a complex with the point here forming / false uniform phase ] to TEM observation The upper limit of phase separation speed which can acquire the false uniform compatible structure which is 0.1 micrometer or less is meant.

[0022]There is the method of stiffening at the phase separation speed which is a cure rate exceeding the above-mentioned point forming [ false uniform phase ] as the 3rd method, and does not exceed the above-mentioned point forming [ false uniform phase ]. This means a method in case the factor which determines a cure rate and phase separation speed influences mutually.

[0023]Next, the correlation of the factor of the versatility mentioned above which determines a cure rate or phase separation speed is

explained. First, if other factor conditions are set constant, it is necessary to make it harden about the factor which determines a cure rate with the cure rate exceeding the point determined by photocuring factors, such as photopolymers, for example, an initiator and a sensitizer, such as acrylic resin, a photosensitive monomer, and an exposing condition, forming [ false uniform phase ]. When using thermosetting resin instead of the above-mentioned photopolymer, a cure rate becomes quick, so that the curing temperature of \*\* thermosetting resin is high. Therefore, if thermosetting resin is hardened exceeding the lower limit of curing temperature required to obtain the cure rate exceeding the point forming [ false uniform phase ], the structure of the resin complex obtained will turn into false uniform compatible structure.

\*\* A cure rate becomes quick like a hardening agent with short gel time. Therefore, if thermosetting resin is hardened using a hardening agent which does not exceed the upper limit of gel time required to obtain the cure rate exceeding the point forming [ false uniform phase ], the structure of the resin complex obtained will turn into false uniform compatible structure.

\*\* A cure rate becomes quick, so that photosensitivity is given. Therefore, when other factor conditions give photosensitivity to resin in the combination which forms false uniform compatible structure, the resin complex obtained serves as a more homogeneous false uniform compatible structure. Methods of giving photosensitivity include the method of introducing a sensitization group into thermosetting resin or thermoplastics, and the method of blending a photosensitive monomer, and a photoinitiator and a photosensitizer may be blended if needed. However, when giving photosensitivity to thermosetting resin, or in giving a photosensitive monomer in order to raise the resolution of development. The compatibility of unhardened thermosetting resin or an unhardened photopolymer, and thermoplastics will fall, and phase separation will be caused comparatively (see [drawing 10](#) - 12) also at low temperature. For this reason, when giving the case where photosensitivity is given to thermosetting resin, and a photosensitive monomer, false uniform compatible structure can be acquired by carrying out vacuum drying of the adhesives at low temperature (30-60 \*\*) if needed, carrying out exposure hardening of this once, and subsequently heat-hardening (80-200 \*\*).

[0024]If such a fact is taken into consideration, when the number of the above-mentioned change factors is one, one value of the factor corresponding to the point forming [ false uniform phase ] will be decided in composite-izing of a photopolymer or thermosetting resin, and thermoplastics. So, when the above-mentioned change factor is two or more sorts, the value of the factor corresponding to the point forming [ false uniform phase ] can consider various combination. With namely, the measured value according [ the particle diameter of a composition resin particle ] to TEM observation The combination which shows a cure rate which is set to 0.1 micrometer or less can be selected.

[0025]Next, about the factor which determines phase separation speed, if other factor conditions are set constant, phase separation cannot get up easily (phase separation speed becomes slow), so that the crosslinking density of \*\* unhardened photopolymer or, and thermosetting resin is high. Therefore, if it hardens using the

unhardened photopolymer or non-heat-of-hardening hardening resin which has the crosslinking density exceeding the lower limit of crosslinking density required to obtain the phase separation speed which does not exceed the point forming [ false uniform phase ], the structure of the resin complex obtained will turn into false uniform compatible structure.

\*\* Phase separation cannot get up easily (phase separation speed becomes slow), so that the molecular weight of an unhardened photopolymer or non-heat-of-hardening hardening resin is large. Therefore, if it hardens using the unhardened photopolymer or non-heat-of-hardening hardening resin which has a molecular weight exceeding the lower limit of a molecular weight required to obtain the phase separation speed which does not exceed the point forming [ false uniform phase ], the structure of the resin complex obtained will turn into false uniform compatible structure.

[0026]If such a fact is taken into consideration, when the number of the above-mentioned change factors is one, one value of the factor corresponding to the point forming [ false uniform phase ] will be decided in composite-izing of a photopolymer or thermosetting resin, and thermoplastics. So, when the number of the above-mentioned change factors is two, the value of the factor corresponding to the point forming [ false uniform phase ] can consider various combination. With namely, the measured value according [ the particle diameter of a composition resin particle ] to TEM observation The combination which shows phase separation speed which is set to 0.1 micrometer or less can be selected.

[0027]As for this epoxy resin, although an epoxy resin can be used as thermosetting resin in such a false uniform compatible structure of a resin complex, it is desirable to use about 100 to 1000 thing by a weight per epoxy equivalent. As for this Reason, a weight per epoxy equivalent is 100. When it is difficult to manufacture the epoxy resin of the following and exceeds 1000 on the other hand, It is hard to mix with thermoplastics, such as PES, moreover, due to the fall of Tg point, if it heats for hardening, phase separation will be caused, and it is from a stake acquiring false uniform compatible structure. As for the molecular weight of this epoxy resin, 300-10000 is desirable. The molecular weight of an epoxy resin of this Reason is 300. In the following, it is because the molecular weight between the points constructing a bridge is too small and sufficient heat resistance is not obtained. It is because compatibility with thermoplastics will fall on the other hand if 10000 is exceeded. As for the molecular weight of this PES, although PES can be used as thermoplastics, it is desirable that it is 3000-100000. This is because a compatible state with thermosetting resin or a photopolymer cannot be formed if the effect of the improvement in toughness of false uniform compatible structure of the molecular weight of PES by less than 3000 is not acquired but 100000 is exceeded on the other hand.

[0028]The resin complex obtained by a method which was explained above is provided with the characteristic physical properties which photopolymers which thermosetting resin, such as an epoxy resin, shows, such as characteristic physical properties or acrylic resin, show, and it can show a property value still higher than the original physical properties of thermoplastics, such as PES. That is, the PES modified epoxy resin and PES conversion acrylic resin concerning this invention have the toughening effect of an epoxy resin or an



acrylic resin which becomes higher than PES independent resin strength, and is not in the former.

[0029](b) -- co-continuous structure -- thermoplastics, such as PES, -- the inside of a rich matrix -- photopolymers, such as acrylic resin, -- the composite construction in which the rich spherical particle connected mutually exists is meant (carrying out in the Inoue \*\* -- etc. -- POLYMER, 30, and p662 (1989) reference). The structure of this resin complex is known from thermoplastics Rich's matrix portion melting and only spherical particles, such as connected acrylic resin, being observed, when the fracture of that is etched using the solvent in which thermoplastics is dissolved. Since thermoplastics excellent in toughness exists as a continuous phase, the resin complex which forms such co-continuous structure serves as resin tougher than a thing photopolymer independent [, such as acrylic resin, ].

[0030](c) Spherical domain structure refers to the structure in the state where the spherical domain which consists of photopolymers is carrying out uniform dispersion independently mutually, mainly into the resin matrix of thermoplastics. The structure of this resin complex is known from thermoplastics Rich's matrix portion melting and only the spherical particle of the photopolymer which is carrying out uniform dispersion independently being observed, when the fracture of that is etched using the solvent in which thermoplastics is dissolved. The resin complex which forms such spherical domain structure serves as resin which has toughness from the case where it is photopolymer independent, in the "sea" of thermoplastics since the spherical particle of a photopolymer is distributing.

[0031]The effect by the co-continuous structure and spherical domain structure of such a resin complex becomes remarkable especially, when the content of the thermoplastics (for example, PES) in said complex is 15 - 50wt% in solid content. The content of thermoplastics this Reason less than [ 15wt% ], It is because there are few thermoplastics molecules which become entangled with the meshes of a net of a resinous principle, so the interaction of a between [ a photopolymer and thermoplastics ] will become small by reduction of the point constructing a bridge if the effect of toughening is not fully demonstrated but the content of thermoplastics exceeds 50wt% on the other hand.

[0032]The mean particle diameter of the spherical particle which constitutes co-continuous structure or spherical domain structure exceeds 0.1micrometer, respectively, and, as for such a resin complex, it is desirable that it is 5 micrometers or less. This is because it is difficult for the mean particle diameter of said spherical particle to make co-continuous structure and spherical domain structure form in 0.1 or less micrometer, an improvement of toughness cannot be aimed at but the sensitization characteristic and heat resistance will moreover also fall on the other hand, if it exceeds 5 micrometers.

[0033]The co-continuous structure or spherical domain structure mentioned above, \*\* Control the substitutional rate of the functional group and sensitization group which participate in heat curing of thermosetting resin, or adjust the kind of \*\* photopolymer, and a molecular weight, and mix thermoplastics with unhardened thermosetting resin or a photopolymer in compatibility or the immiscible state.

Then, it is formed by making a drying condition and curing conditions adjust by exceeding 0.1 micrometer and the mean particle diameter of the spherical particle to constitute being 5 micrometers or less.

As the above-mentioned resin matrix, a photopolymer or thermosetting resin may be used and thermoplastics may be used as resin which forms the spherical domain which connected or became independent mutually.

[0034]As for the resin complex which constitutes the adhesives layer of this invention, as explained above, it is desirable to form false uniform compatible structure, co-continuous structure, or spherical domain structure, but the way which forms false uniform compatible structure especially, Since higher resin strength is obtained rather than forming co-continuous structure or spherical domain structure, it is more preferred as a resin matrix of an adhesives layer to make false uniform compatible structure form.

[0035]As for the adhesives layer of this invention, it is desirable for that thickness to be 10 - 200  $\mu\text{m}$ . This is because it is hard to remove the solvent in adhesives and desiccation and hardening are difficult, when peel strength falls and it exceeds 200  $\mu\text{m}$  on the other hand in the case where the thickness of an adhesives layer is less than 10 micrometers.

[0036](3) The feature of the printed wired board of this invention, On a substrate, the heat resistant resin powder [ finishing / curing treatment ] which is fusibility to acid or an oxidizer, Curing treatment is performed, it is provided by the adhesives layer distributed to an oxidizer in the heat resistant resin matrix which is poorly soluble, and to the conductor forming face of this adhesives layer. The roughened surface by dissolution removal of heat resistant resin powder is formed, it is the printed wired board by which the conductor circuit is further provided on the roughened surface, and said heat resistant resin matrix is at the point which comprises a resin complex of a photopolymer and thermoplastics. Here, as for said resin complex, it is desirable to form false uniform compatible structure, co-continuous structure, or spherical domain structure. As for said roughened surface, it is desirable that it is  $R_{\text{max}}=1\text{-}20\mu\text{m}$ . This is because it will become difficult to manufacture the printed wired board of the fine pattern below pattern interval 100  $\mu\text{m}$  if adhesion strength is not obtained but it exceeds 20 micrometers in less than 1 micrometer.

[0037]Since toughening of the heat resistant resin matrix which constitutes an adhesives layer can be carried out according to such a printed wired board, without reducing heat resistance, an elastic modulus, chemical stability, and electric insulation, It is higher-density, and it is stabilized and the patchboard which is excellent in peel strength also in high wiring of pattern accuracy can be provided.

[0038]In the adhesives for nonelectrolytic plating, the adhesives layer for nonelectrolytic plating, and printed wired board of this invention that was explained above, As a photopolymer used for the heat resistant resin matrix which constitutes the adhesives for nonelectrolytic plating, what acrylic-ized the functional group of acrylic resin, such as poly methyl methacrylate, or thermosetting resin 100% is preferred. Here as a photoinitiator important as a photo-curing factor of this photopolymer, Intramolecular joint cleavage types, such as benzoisobutyl ether, benzyl dimethyl ketal, a

diethoxyacetophenone, ASHIROKI SIMM ester, a chlorination acetophenone, and a hydroxyacetophenone, It is used preferred [ any one or more sorts ] for intramolecular hydrogen drawing dies, such as benzophenone, a Michler's ketone, dibenzosulfone, 2-ethylanthraquinone, and isobutyl thioxanthone. As an optical start auxiliary agent, Triethanolamine, a Michler's ketone, 4,4-diethylamino benzophenone, 2-dimethylaminoethyl benzoic acid, 4-dimethylamino ethyl benzoate, 4-dimethylaminobenzoic acid (n-butoxy) ethyl, 4-dimethylamino isoamyl benzoate, Any one or more sorts, such as 4-dimethylaminobenzoic acid 2-ethylhexyl and polymerization nature tertiary amine, are used. As a sensitizer, a Michler's ketone, IRGACURE 651, isopropylthioxanthone, etc. are preferred, and some which act as a sensitizer have them in the above-mentioned photoinitiator. The composition ratio of the above-mentioned photoinitiator and a sensitizer is the photopolymer 100, for example. As opposed to a weight section, Benzophenone/ Michler's-ketone =5 weight section / 0.5 weight-section IRGACURE 184 / IRGACURE 651 =5 weight section / 0.5 weight-section IRGACURE 907 / isopropylthioxanthone =5 weight section / 0.5 A weight section is preferred. As the photosensitive monomer which constitutes a photopolymer, or photosensitive oligomer, epoxy acrylate, epoxy methacrylate, urethane acrylate, polyester acrylates, poly styryl methacrylate, etc. are used suitably.

[0039]The resin to which the sensitization group was made to give can be used for thermosetting resin etc. instead of the photopolymer used for the heat resistant resin matrix in this invention. As this thermosetting resin, amino resin, such as phenol resin, melamine resin, and urea resin, an epoxy resin, epoxy conversion polyimide resin, unsaturated polyester resin, polyimide resin, urethane resin, diallyl phthalate resin, etc. can be used. This is because these resin is excellent in thermal and an electrical property. What replaced a part of functional group which contributes to heat curing selectively with the sensitization group can be used for this thermosetting resin, for example, the 5 to 70% acrylic ghost of an epoxy resin, etc. are preferred for it.

[0040]As thermoplastics used for the above-mentioned heat resistant resin matrix, Polyether sulphone (PES), polysulfone (PSF), polyphenylene sulfide (PPS), Polyether ether ketone (PEEK), polyacetal, polycarbonate, Engineering plastics, such as polyether imide (PEI), phenoxy resin, polystyrene, polyethylene, polyarylate, polyamidoimide, polyoxy benzoate, polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, etc. can be used. This is because these thermoplastics has high heat resistance, it is tough and it can moreover dissolve with thermosetting resin by using a solvent.

[0041]Especially, it is preferred for the thermosetting resin and thermoplastics which were mentioned above that they are an epoxy resin and polyether sulphone, respectively. This is because mixture dispersion of the epoxy resin and PES which are the ingredients of a resin matrix is carried out with solvents, such as methylene chloride and dimethylformamide, and false uniform compatible structure, co-continuous structure, and spherical domain structure can be formed easily. For example, when using the mixed stock of an epoxy resin and PES and a PES modified epoxy resin forms false uniform compatible structure as a heat resistant resin matrix which constitutes adhesives, Toughening of the matrix is carried out and each of

tensile strength and tension paces of expansion is 1.5 from an epoxy resin independent thing. It turned out that it improves more than double. And by toughening of this resin matrix even when the anchor depth is the same, Inventors checked that the peel strength of the electroless plating film in the printed wired board using the adhesives or the adhesives layer of this invention became high compared with the case where only an epoxy resin is used as a resin matrix.

[0042]In this invention, the resin which added the resin which gave the sensitization group, respectively or the resin which has photosensitivity, a monomer, etc. can be used for the thermosetting resin and/or thermoplastics which were mentioned above. This is because in the case of the resin complex of false uniform compatible structure it can be made to decode before it hardens thermosetting resin by exposure for a short time and phase separation progresses, and false uniform compatible structure can be easily formed by extension by making a sensitization group give thermosetting resin etc. In the case of the resin complex of co-continuous structure or spherical domain structure, it is because it becomes easy to control the shape of a grain shape (particle diameter etc.) of co-continuous structure or spherical domain structure.

[0043]As a hardening agent of the resin matrix of this invention, when using an epoxy resin as thermosetting resin, an imidazole series hardening agent, diamine, polyamine, polyamide, anhydrous organic acid, vinylphenol, etc. can be used. On the other hand, when using thermosetting resin other than an epoxy resin, a well-known hardening agent can be used.

[0044]Next, the heat resistant resin powder used in this invention is explained. The heat resistant resin powder concerning this invention needs to be curing treatment settled. Since this Reason becomes a solvent in which heat resistant resin powder dissolves thermosetting resin, thermoplastics, and a photopolymer by curing treatment with insolubility, By reducing the viscosity of a resin solution by dilution using such a solvent, it is because heat resistant resin powder [ finishing / curing treatment ] can be uniformly distributed in this resin solution. When obtaining the resin complex of false uniform compatible structure, in order to mix thermosetting resin or a photopolymer with thermoplastics in the state of compatibility, use a solvent, but. Even in such a case, since heat resistant resin powder [ finishing / curing treatment ] does not dissolve in the solvent, it can form a clear anchor. As the above-mentioned heat resistant resin powder concerning this invention, an epoxy resin, amino resin (melamine resin, urea resin, guanamine resin), polyester resin, bisma RAID triazine resin, etc. can be used. Although not contained under the category of the heat resistant resin powder of an application concerned, it is also possible to replace with heat resistant resin powder and to use rubbers, such as butadiene and ABS plastics.

[0045]In this invention, as a thermosetting resin ingredient of an insoluble heat resistant resin matrix, an epoxy resin can be used for acid or an oxidizer, and, on the other hand, an epoxy resin can be used for acid or an oxidizer also as heat resistant resin powder of fusibility. The solubility to an oxidizer is taken for an example and this point is explained below. The epoxy resin can make the physical properties differ greatly by controlling these prepolymers (molecular weight 300 -10000 grade comparatively polymer of low molecular

weight), the kind of hardening agent, and crosslinking density. The difference of these physical properties can be adjusted to the thing of arbitrary solubility by choosing suitably not an exception but the kind of \*\* prepolymer, the kind of \*\* hardening agent, and \*\* crosslinking density also to the solubility to an oxidizer. For example, as epoxy resin [ of fusibility ], alicyclic epoxy is chosen as "oxidizer which constitutes heat resistant resin powder as a (A) "epoxy prepolymer, a chain aliphatic polyamine hardening agent is used for it as a hardening agent, and it is a molecular weight between the points constructing a bridge (the molecular weight between the points constructing a bridge). Crosslinking density becomes low, so that it is large. What constructed the bridge quietly as 700 grade" is used. On the other hand, as "an epoxy resin of poor solubility [ oxidizer ] (insolubility is also included)" which is a thermosetting resin ingredient of a heat resistant resin matrix, "(B) A bisphenol A type epoxy resin is chosen as an epoxy prepolymer, An aromatic diamine system hardening agent is used as hardening material, and it is a molecular weight between the points constructing a bridge 500 Thing" which constructed the bridge forward and backward, (C) "what chose phenol novolak type epoxy resin as an epoxy prepolymer, used the acid anhydride system hardening agent as a hardening agent, and constructed the bridge about over 400 in the molecular weight between the points constructing a bridge" whose solubility is still lower than this is used. Said epoxy resin (B) can also be used for "oxidizer as epoxy resin [ of fusibility ]", and said epoxy resin (C) is adopted as "an epoxy resin of poor solubility [ oxidizer ]" in this case. As explained above, an epoxy resin can be adjusted to the thing of arbitrary solubility by choosing suitably the kind of \*\* prepolymer, the kind of \*\* hardening agent, and \*\* crosslinking density. Poor solubility (or insolubility) means the relative dissolution rate to an oxidizer in the oxidizer at fusibility or an oxidizer so that I may be understood from the above-mentioned example.

What is necessary is just to choose a thing with a solubility difference as an oxidizer arbitrarily as fusibility and insoluble epoxy resin impalpable powder.

As a means to give a solubility difference to resin, it may not be limited only to adjustment of the kind of \*\* prepolymer, the kind of \*\* hardening agent, and \*\* crosslinking density, and they may be other means. In Table 1, the prepolymer, a hardening agent, crosslinking density, and solubility are listed about each above-mentioned epoxy resin.

[0046]

[Table 1]

	エポキシ樹脂A	エポキシ樹脂B	エポキシ樹脂C
エポキシ樹脂A	脂環式エポキシ グリシジルアミン型 エポキシ	ビスフェノール A 型 エポキシ ビスフェノール F 型 エポキシ	フェノールノボラック 型エポキシ クレゾールノボラック 型エポキシ
硬化剤	鎖状脂肪族 ポリアミン	ジアミン系 芳香族ポリ アミン	イミダズ系 酸無水物系
架橋点間分子量	700程度	500程度	400程度
溶解度の相対値	200 ～1000	50～70	1

[0047]In this invention, oxidation treatment of fixed time is performed using the solubility difference of each epoxy resin which was mentioned above. By performing such processing, the dissolution of the epoxy resin impalpable powder of fusibility with the largest solubility to an oxidizer takes place violently, and a big crevice is formed. The epoxy resin matrix which contains poorly soluble thermoplastics in an oxidizer simultaneously remains, and a roughened surface (anchor) as shown in drawing 1 is formed.

[0048]In this invention, what mixed thermoplastics, such as PES, is used for the epoxy resin as a heat resistant resin matrix, and the tendency for the solubility to acid or an oxidizer to fall was seen by making thermoplastics contain in this way. When the resin complex of false uniform compatible structure was especially adopted as a heat resistant resin matrix, the fall of the solubility was remarkable.

[0049]In this invention, the thing of various form, such as particle shape, hollow shape, and the shape of a piece of cracking, can be used for heat resistant resin powder, and especially in the case of particle shape, 1) A particle with a mean particle diameter of 10 micrometers or less, the floc which was made to condense heat resistant resin powder with 2 mean particle diameter of 2 micrometers or less, and was made into the size with a mean particle diameter of 2-10 micrometers, 3) The mixture of heat resistant resin powder with a mean particle diameter of 2-10 micrometers and heat resistant resin powder with a mean particle diameter of 2 micrometers or less, 4) Even if the surface of heat resistant resin powder with a mean particle diameter of 2-10 micrometers has little heat resistant resin powder with a mean particle diameter of 2 micrometers or less or inorganic powder with a mean particle diameter of 2 micrometers or less either, it is desirable to be chosen out of the pseudo grain to which make one sort come to adhere.

When this Reason exceeds the mean particle diameter of 10 micrometers, it is because an anchor becomes deep and it becomes impossible to form what is called a fine pattern below 100 mum, and on the other hand, the Reason the false particles of the above 2-4 are desirable can form a complicated anchor, can raise peel strength, and is \*\* et al. in order that this heat resistant resin powder may prevent condensation -- that surface -- silica -- it is desirable to make coating by sol etc. As for the loadings of this heat resistant resin powder, it is

desirable that it is a rate of 5-100 in a weight ratio to the resin solid content 100 of a heat resistant resin matrix. This Reason is because [ the quantity of a heat resistant resin matrix becomes less relatively and the intensity of an adhesives layer falls ] a mull becomes difficult, when the case of less than five cannot form an anchor but it exceeds 100 by a weight ratio.

[0050]Next, how to manufacture the printed wired board of this invention using the adhesives for nonelectrolytic plating or the adhesives layer for nonelectrolytic plating mentioned above is explained.

\*\* . The adhesives for nonelectrolytic plating which comprise an unhardened photopolymer or mixed resin of unhardened thermosetting resin and thermoplastics are first applied on a substrate, Or the adhesives layer for nonelectrolytic plating is provided by forming by lamination what was made to carry out semi-hardening of the adhesives themselves, and was made into film state, and forming the substrate itself with the adhesives. Dry hardening of this adhesives layer is carried out, and the resin complex which constitutes a resin matrix forms the adhesives layer for nonelectrolytic plating which has false uniform compatible structure, co-continuous structure, or spherical domain structure.

[0051]\*\* . Next, dissolution removal of at least some heat resistant resin powder currently distributed on the surface of said adhesives layer for nonelectrolytic plating is carried out using acid or an oxidizer. The substrate in which the adhesives layer was formed can be immersed into that solution, using the solution of said acid or an oxidizer as this method, or it can carry out by carrying out the spray of acid or the oxidizer solution to a substrate, or other means, and, as a result, the surface of an adhesives layer can be roughened.

[0052]Here, as an oxidizer which roughens adhesives, chromic acid, chromate salt, a permanganate, etc. are good. As acid, chloride, sulfuric acid, organic acid, etc. are good.

[0053]\*\* . Next, nonelectrolytic plating is performed to the adhesives layer for nonelectrolytic plating on a substrate by which surface roughening was carried out. As this nonelectrolytic plating, for example Non-electrolytic copper plating, electroless nickel plating, Even if unelectrolyzed tinning, unelectrolyzed gilding, unelectrolyzed silver plating, etc. can be mentioned and there are especially little non-electrolytic copper plating, electroless nickel plating, and unelectrolyzed gilding either, it is preferred that it is a kind. The nonelectrolytic plating or electroplating of a kind which performed said nonelectrolytic plating and also is further different can be performed, or the coat of the solder can also be carried out. In the case of nonelectrolytic plating, a circuit pattern can be drawn with plating by forming plating resist etc. Nonelectrolytic plating can be performed to the whole surface, subsequently it can etch into it, and a conductor circuit can also be drawn on it.

[0054]As a printed wired board produced by making it above, \*\* The single-sided printed wiring board which forms plating resist and a conductor circuit via the above-mentioned adhesives layer for nonelectrolytic plating on a substrate, \*\* The double-sided printed wiring board which forms plating resist and a conductor circuit via the above-mentioned adhesives layer and through hole of substrate both sides, And on the substrate in which the \*\* 1st conductor layer was made to form, the build-up multilayer interconnection board

which comes to carry out multilayer formation of the conductor circuit via the layer insulation layer (said adhesives layer) which has a viahole can be mentioned.

[0055]The adhesives for nonelectrolytic plating used for this invention can be used conveniently for material, parts, etc. which could apply, for example, were covered with plating films, such as structural material and autoparts, besides the field of a printed wired board.

[0056]

[Working example](Embodiment 1) thermosetting resin + thermoplastics (1) cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) Trade name : EOCN-104S weight per epoxy equivalent 220, molecular weight 5000 70 weight section, Polyether sulphone (PES) (product made from ICI, trade name:Vitrex molecular weight 17000) 30 weight section, imidazole series hardening agent (made in [ Shikoku Chemicals ], trade name:2E4 MZ-CN) 5 weight section, and epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make.) Trade name : adding dimethylformamide / butyl-cellosolve (1/1) partially aromatic solvent, after mixing the thing of mean-particle-diameter 5.5 mum for TOREPARU EP-B and mixing ten weight sections for 20 weight sections and a thing with a mean particle diameter of 0.5 micrometer. The HOMODI spar agitator adjusted to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained. The viscosity in the room temperature at this time was 2-5Paands.

(2) It applies on the glass epoxy electric insulating plate (made by Toshiba Chemical) with which this adhesives solution is not stuck on copper foil using the roller coater (product made from Sir matelot NIKUSU trade), Then, it carried out at 80 \*\*, dry hardening was carried out by 150 \*\* by 120 \*\* for 2 hours for 5 hours for 2 hours, and the 20-micrometer-thick adhesives layer was formed.

(3) After immersing the above-mentioned substrate in which the adhesives layer was formed, for 15 minutes at 70 \*\* in chromic acid solution (CrO<sub>3</sub>,500 g/l), having roughened, ranking second and immersing the surface of the adhesives layer in the neutralized solution (product made from SHIPUREI), it rinsed. The roughened surface was JIS-B-0601 Rmax=10micrometer.

(4) Give a palladium catalyst (product made from SHIPUREI) to the substrate which roughened the surface of the adhesives layer, and the surface of an adhesives layer is activated, Subsequently, plating resist was provided in accordance with the conventional method, it dipped in the electroless plating liquid for additives of the presentation shown in Table 2 after that for 11 hours, non-electrolytic copper plating whose thickness of a plating film is 25 micrometers was performed, and the printed wired board was manufactured (refer to drawing 1).

[0057]

[Table 2]



銅 CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	0.06 モル／1
ホルマリン	0.30 モル／1
苛性ソーダ	0.35 モル／1
EDTA	0.12 モル／1
添加剤	少々
めっき温度	70℃
めっき液pH	12.4

[0058]The hardened material produced by making only resin equivalent to the matrix of the adhesives used by this example heat-harden on the above-mentioned conditions is mean particle diameter, when TEM observation was carried out. A resin particle of 0.1 micrometer or less was seen. When the hardened material produced by making harden the mixture of the resin composition which does not mix the above-mentioned epoxy resin impalpable powder did the viscoelasticity determination examination on condition of for vibrational frequency 6.28 rad/sec and heating-rate/of 5 \*\*, the number of the peaks of the glass transition temperature T<sub>g</sub> was one (refer to [drawing 2](#)). Therefore, it is thought that the matrix of the adhesives used by this example is presenting false uniform compatible structure (refer to [drawing 3](#)).

[0059](Embodiment 2) thermosetting resin + thermoplastics (1) cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) trade name: -- EOCN-103S70 weight section and polyether sulphone (PES) (the product made from ICI.) trade name: -- Victrex30 weight section and an imidazole series hardening agent (made in Shikoku Chemicals.) trade name: -- 2 PHZ-CN10 weight section and epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make.) Trade name : adding dimethylformamide / butyl-cellosolve (1/1) partially aromatic solvent, after mixing the thing of mean-particle-diameter 5.5 mum for TOREPARU EP-B and mixing ten weight sections for the thing of 20 weight sections and mean-particle-diameter 0.5 mum. The HOMODI spar agitator adjusted to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

(2) It applies on the glass epoxy electric insulating plate (made by Toshiba Chemical) with which this adhesives solution is not stuck on copper foil using the roller coater (product made from Sir matelot NIKUSU trade), Then, it carried out at 80 \*\*, dry hardening was carried out by 150 \*\* by 120 \*\* for 5 hours for 3 hours for 3 hours, and the 20-micrometer-thick adhesives layer was formed.

(3) After immersing the above-mentioned substrate in which the adhesives layer was formed, for 15 minutes at 70 \*\* in chromic acid solution (CrO<sub>3</sub>,500 g/l), having roughened, ranking second and immersing the surface of the adhesives layer in the neutralized solution (product made from SHIPUREI), it rinsed.

(4) Give a palladium catalyst (product made from SHIPUREI) to the substrate which roughened the surface of the adhesives layer, and the surface of an adhesives layer is activated, Subsequently, plating resist was provided in accordance with the conventional method, it was immersed in the electroless plating liquid for additives of the presentation shown in Table 2 after that for 11 hours, non-electrolytic copper plating whose thickness of a plating film is 25 micrometers was performed, and the printed wired board was manufactured.

[0060]When TEM observation of the hardened material produced by making only resin equivalent to the matrix of the adhesives used by this example heat-harden on the above-mentioned conditions was carried out, the resin particle with a mean particle diameter of 0.05 micrometer or less was seen. When the hardened material produced by making harden the mixture of the resin composition which does not mix the above-mentioned epoxy resin impalpable powder did the viscoelasticity determination examination on condition of for vibrational frequency 6.28 rad/sec and heating-rate/of 5 \*\*, the number of the peaks of the glass transition temperature T<sub>g</sub> was one. Therefore, it is thought that the matrix of the adhesives used by this example is presenting false uniform compatible structure.

[0061](Embodiment 3) a thermosetting resin + thermoplastics (1) bisphenol A type epoxy resin (the product made from oil recovery shell.) Trade name : Epicoat 828 weight-per-epoxy-equivalent 190, molecular weight 380 70 weight section, 30 copies of polyether sulphone (PES) (the product made from ICI, trade name:Vitrex), imidazole series hardening agent (made in [ Shikoku Chemicals ], trade name:2E4 MZ-CN) 10 weight section, and epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make.) Trade name : adding dimethylformamide / butyl-cellosolve (1/1) partially aromatic solvent, after mixing the thing of mean-particle-diameter 5.5 mum for TOREPARU EP-B and mixing ten weight sections for the thing of 20 weight sections and mean-particle-diameter 0.5 mum. The HOMODI spar agitator adjusted to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

(2) It applies on the glass epoxy electric insulating plate (made by Toshiba Chemical) with which this adhesives solution is not stuck on copper foil using the roller coater (product made from Sir matelot NIKUSU trade), Then, it carried out at 80 \*\*, dry hardening was carried out by 150 \*\* by 120 \*\* for 4 hours for 2 hours for 1 hour, and the 20-micrometer-thick adhesives layer was formed.

(3) After immersing the above-mentioned substrate in which the adhesives layer was formed, for 15 minutes at 70 \*\* in chromic acid solution (CrO<sub>3</sub>,500 g/l), having roughened, ranking second and immersing the surface of the adhesives layer in the neutralized solution (product made from SHIPUREI), it rinsed.

(4) Give a palladium catalyst (product made from SHIPUREI) to the substrate which roughened the surface of the adhesives layer, and the surface of an adhesives layer is activated, Subsequently, plating resist was provided in accordance with the conventional method, it was immersed in the electroless plating liquid for additives of the presentation shown in Table 2 after that for 11 hours, non-electrolytic copper plating whose thickness of a plating film is 25 micrometers was performed, and the printed wired board was manufactured.

[0062]The hardened material produced by making only resin equivalent to the matrix of the adhesives used by this example heat-harden on the above-mentioned conditions is mean particle diameter, when TEM observation was carried out. A resin particle of 0.1 micrometer or less was seen. When the hardened material produced by making harden the mixture of the resin composition which does not mix the above-mentioned epoxy resin impalpable powder did the viscoelasticity determination examination on condition of for vibrational frequency 6.28 rad/sec and heating-rate/of 5 \*\*, the

number of the peaks of the glass transition temperature  $T_g$  was one. Therefore, it is thought that the matrix of the adhesives used by this example is presenting false uniform compatible structure. When the hardened material produced by making harden the mixture of the resin composition which does not mix the above-mentioned epoxy resin impalpable powder did the viscoelasticity determination examination on condition of for vibrational frequency 6.28 rad/sec and heating-rate/of 5 \*\*, the number of the peaks of the glass transition temperature  $T_g$  was one. Therefore, it is thought that the matrix of the adhesives used by this example is presenting false uniform compatible structure.

[0063](Embodiment 4) Thermosetting resin + thermoplastics (1) Although it is the same as that of Embodiment 1 fundamentally, Bisphenol A type epoxy resin (product made from oil recovery shell, Epicoat 828) 60 weight section, Polyether sulphone (PES) (product made from ICI, trade name:Vitrex) 40 weight section, imidazole series hardening agent (made in [ Shikoku Chemicals ], trade name:2E4 MZ-CN) 5 weight section, and epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make.) Trade name : adding dimethylformamide / butyl-cellosolve (1/1) partially aromatic solvent, after mixing the thing of mean-particle-diameter 5.5  $\mu\text{m}$  for TOREPARU EP-B and mixing ten weight sections for the thing of 20 weight sections and mean-particle-diameter 0.5  $\mu\text{m}$ . The HOMODI spar agitator adjusted to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

[0064]The hardened material produced by making harden only matrix resin of the adhesives of this example, the place which etched the section with the methylene chloride (PES is dissolved), and carried out SEM observation -- the epoxy resin of mean particle diameter 0.2 - 2  $\mu\text{m}$  -- the continuation structure (co-continuous structure) of the spherical object considered to be rich was seen.

[0065](Embodiment 5) Thermosetting resin + thermoplastics (1) Although it is the same as that of Embodiment 1 fundamentally, Bisphenol A type epoxy resin (product made from oil recovery shell, Epicoat 828) 50 weight section, Polyether sulphone (PES) (product made from ICI, trade name:Vitrex) 50 weight section, imidazole series hardening agent (made in [ Shikoku Chemicals ], trade name:2E4 MZ-CN) 5 weight section, and epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make.) Trade name : adding dimethylformamide / butyl-cellosolve (1/1) partially aromatic solvent, after mixing the thing of mean-particle-diameter 5.5  $\mu\text{m}$  for TOREPARU EP-B and mixing ten weight sections for the thing of 20 weight sections and mean-particle-diameter 0.5  $\mu\text{m}$ . The HOMODI spar agitator adjusted to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

[0066]When the hardened material produced by making harden only matrix resin of the adhesives of this example etched the section with the methylene chloride in which PES is dissolved and SEM observation was carried out, the spherical object considered to be epoxy resin Rich with a mean particle diameter of about 2-5 micrometers was seen. matrix resin -- epoxy -- a rich spherical object -- PES -- it was what is called sea-island structure (spherical domain structure) that appeared on the rich base (refer to [drawing 4](#)).

[0067](Comparative example 1) thermosetting resin -- (1) phenol novolak type epoxy resin (the product made from oil recovery shell.)

trade name: -- Epicoat 154 100 weight section and an imidazole series hardening agent (made in Shikoku Chemicals.) trade name: -- 2P4MHZ4 weight section and epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make.) Trade name : adding dimethylformamide / butyl-cellosolve (1/1) partially aromatic solvent, after mixing the thing of mean-particle-diameter 5.5 mum for TOREPARU EP-B and mixing ten weight sections for the thing of 20 weight sections and mean-particle-diameter 0.5 mum. The HOMODI spar agitator adjusted to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

(2) It applied on the glass epoxy electric insulating plate (made by Toshiba Chemical) with which this adhesives solution is not stuck on copper foil using the roller coater (product made from Sir matelot NIKUSU trade), and after that, dry hardening was carried out by 150 \*\* by 100 \*\* for 5 hours for 1 hour, and the 20-micrometer-thick adhesives layer was formed.

(3) After immersing the above-mentioned substrate in which the adhesives layer was formed, for 15 minutes at 70 \*\* in chromic acid solution (CrO<sub>3</sub>,500 g/l), having roughened, ranking second and immersing the surface of the adhesives layer in the neutralized solution (product made from SHIPUREI), it rinsed.

(4) Give a palladium catalyst (product made from SHIPUREI) to the substrate which roughened the surface of the adhesives layer, activate the surface of an adhesives layer, and it is immersed in the electroless plating liquid for additives of the presentation shown in Table 2 after that for 11 hours, Non-electrolytic copper plating whose thickness of a plating film is 25 micrometers was performed, and the printed wired board was manufactured.

[0068]The peel strength of the non-electrolytic copper plating film in the printed wired board manufactured by Embodiments 1-5 and the comparative example 1 and the insulation resistance of an adhesives layer, and the glass point move T<sub>g</sub> were measured. The heat cycle test of -65 \*\*x30min - 125 \*\*x30min was done. The result is shown in Table 3. By using the resin complex in which false uniform compatible solution structure, co-continuous structure, and spherical domain structure are shown as an adhesives layer for nonelectrolytic plating so that clearly from the result shown in this table, The printed wired board whose bond strength, insulation, heat resistance, and thermo-cycle characteristic improved remarkably compared with the conventional thing can be manufactured.

[0069]

[Table 3]

		ビ-ケ 強度 (kg/cm)	絶縁抵抗 (Ω)	T <sub>g</sub> (°C)	ヒ-トサイズル 特性	誘電率
実 施 例	1	2.8	10 <sup>13</sup>	220	>1000	3.5
	2	2.6	10 <sup>13</sup>	210	>1000	3.4
	3	2.5	10 <sup>13</sup>	200	>1000	3.4
	4	2.1	10 <sup>13</sup>	180	>500	3.4
	5	1.9	10 <sup>13</sup>	180	>500	3.5
比較例 1		1.6	10 <sup>11</sup>	160	<400	4.0

[0070](Embodiment 6) The photosensitive dry film (made by E. I.

du Pont de Nemours) was laminated on thermosetting resin (part sensitization-izing) + thermoplastics (1) glass epoxy copper clad laminate (made by Toshiba Chemical), ultraviolet rays exposure was carried out through the mask film in which the desired conductor circuit pattern was drawn, and the picture was printed. subsequently -- developing negatives by 1,1,1-trichloroethane and using a cupric-chloride etching reagent -- un--- a conductor -- after removing copper of a part, the dry film was exfoliated in methylenechloride. The patchboard which has the 1st layer conductor circuit which consists of two or more conductive patterns on a substrate by this was created.

(2) Into the epoxy resin particle suspension which obtained 200 g of epoxy resin particles (the Toray Industries make, mean-particle-diameter 3.9  $\mu\text{m}$ ) by making it distribute in 5 l. of acetone, stirring within a Henschel mixer. By dropping the suspension obtained by making distribute 300 g of epoxy resin powder (the Toray Industries make, mean-particle-diameter 0.5  $\mu\text{m}$ ) in the acetone solution in which the epoxy resin (product made from the Mitsui petrochemistry) was dissolved at a rate of 30 g to the acetone 1l, After making epoxy resin powder adhere to the above-mentioned epoxy resin particle surface, the above-mentioned acetone is removed.

Then, it heated to 150 °C and false particles were created.

The mean particle diameter of this false particle is about 4.3. It is  $\mu\text{m}$ .

About 75 weight % existed in the range of 2 micrometers focusing on mean particle diameter.

The acrylic ghost of cresol novolak type epoxy resin ( weight per epoxy equivalent 210 made from oil recovery shell, molecular weight 2000) 50% (3) 70 weight sections, Polyether sulphone (PES) 30 weight section, diaryl terephthalate 15 weight section, 2-methyl-1 - [4-(methylthio) phenyl]-2-\*\*\*\*\*- 1(made by Ciba-Geigy)4 weight section, Adding butyl cellosolve, after mixing imidazole series hardening agent (made in [ Shikoku Chemicals ], trade name:2E4 MZ-CN) 4 weight section, and false particle 50 weight section created with the above (2). The HOMODI spar agitator adjusted to the viscosity of 250 cps, then it mulled with 3 rolls, and the solution of the photosensitive resin composition was prepared.

(4) On the patchboard which created the solution of this photosensitive resin composition above (1), after using and applying the knife coating machine and neglecting it for 20 minutes by the horizontal state, it was made to dry at 70 °C and the photopolymer insulating layer about 50 micrometers thick was formed.

(5) The photomask film in which the black spot of 100  $\mu\text{m}$ phi was printed was stuck to the patchboard which processed the above (4), and it exposed by ultrahigh pressure mercury lamp 500mj /  $\text{cm}^2$ . By carrying out the ultrasonic development of this with a chloroethene solution, the opening used as the viahole of 100  $\mu\text{m}$ phi was formed on the patchboard. Said patchboard was exposed by about 3000 mj/  $\text{cm}^2$  with the ultrahigh pressure mercury lamp, and the resin layer intermediate layer who has the opening excellent in the dimensional accuracy which is equivalent to a photomask film by [ of 5 hours ] heat-treating by 150 °C after that was formed by 100 °C for 1 hour.

(6) After immersing the patchboard which processed the above (5) for 15 minutes at 70 °C in potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>, 500 g/l), having roughened, ranking second and immersing the surface of the resin insulating layer between layers in the neutralized solution (product made from SHIPUREI), it rinsed.

(7) The palladium catalyst (product made from SHIPUREI) was given to the substrate which roughened the surface of the resin insulating layer, the surface of the insulating layer was activated, it was immersed in the electroless plating liquid for additives of the presentation shown in Table 2 after that for 11 hours, and non-electrolytic copper plating whose thickness of a plating film is 25 micrometers was performed.

(8) Above (4) After repeating the process to - (7) twice, the wiring layer manufactured the build-up multilayer interconnection board of four layers by performing the process of the above (1) further (refer to [drawing 5](#)).

[0071]The hardened material produced by making only resin equivalent to the matrix of the adhesives used by this example heat-harden on the above-mentioned conditions, When the section was etched with the methylene chloride and SEM observation was carried out, it is mean particle diameter. The continuation structure (co-continuous structure) of the 0.2-2-micrometer spherical object considered to be epoxy resin Rich was seen (refer to [drawing 6](#)).

When the hardened material produced by making harden the mixture of the resin composition which does not mix the above-mentioned epoxy resin impalpable powder did the viscoelasticity determination examination on condition of for vibrational frequency 6.28 rad/sec and heating-rate/of 5 °C/min, the number of the peaks of the glass transition temperature T<sub>g</sub> was two (refer to [drawing 7](#)). Therefore, it is thought that the matrix of the adhesives used by this example is presenting co-continuous structure.

[0072](Embodiment 7) Thermosetting resin (part sensitization-izing) + thermoplastics (1) Although it is the same as that of Embodiment 6 fundamentally, Oligomer of the photosensitive grant which acrylic-ized 25% of the epoxy groups of cresol novolak type epoxy resin (CNA25, molecular weight 4000), PES (molecular weight 17000), an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals, trade name: 2E4 MZ-CN), The trimethyl bird acrylate (TMPTA) which is a monomer made from sensitization, It mixes using DMF using a photoinitiator (the Ciba-Geigy make, trade name: I-907) by the following presentation, Furthermore, the thing of mean-particle-diameter 5.5 μm to this mixture for epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make, a trade name: TOREPARU EP-B) 20 weight sections, After mixing ten weight sections, the HOMODI spar agitator adjusted the thing of mean-particle-diameter 0.5 μm to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

resin composition: -- sensitization-ized epoxy / PES/TMPTA /I-907 / imidazole =75/25/10/5/5 -- hardening of these adhesives was performed by heat-hardening, after performing vacuum drying at 25 °C and carrying out UV curing of this.

[0073]When vacuum drying, UV curing, and the hardened material produced by making heat-harden carried out TEM observation only of the resin equivalent to the matrix of the adhesives of this example

like Embodiment 1 on the above-mentioned conditions, it is mean particle diameter. A resin particle of 0.1 micrometer or less was seen. When the hardened material produced by making harden the mixture of the resin composition which does not mix the above-mentioned epoxy resin impalpable powder did the viscoelasticity determination examination on condition of for vibrational frequency 6.28 rad/sec and heating-rate/of 5 \*\*, the number of the peaks of the glass transition temperature T<sub>g</sub> was one. Therefore, it is thought that the matrix of the adhesives used by this example is presenting false uniform compatible structure (refer to [drawing 3](#)). The SEM section photograph of the adhesives layer hardening before and after hardening was shown in [drawing 8](#) and [drawing 9](#), respectively.

[0074](Embodiment 8) Thermosetting resin (part sensitization-izing) + thermoplastics (1) Although it is the same as that of Embodiment 6 fundamentally, Oligomer of the photosensitive grant which acrylic-ized 25% of the epoxy groups of cresol novolak type epoxy resin (CNA25, molecular weight 4000), PES (molecular weight 17000), an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals, trade name: 2E4 MZ-CN), The trimethyl bird acrylate (TMPTA) which is a monomer made from sensitization, It mixes using DMF using a photoinitiator (the Ciba-Geigy make, trade name: I-907) by the following presentation, Furthermore, the thing of mean-particle-diameter 5.5 μm to this mixture for epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make, a trade name: TOREPARU EP-B) 20 weight sections, After mixing ten weight sections, the HOMODI spar agitator adjusted the thing of mean-particle-diameter 0.5 μm to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

resin composition: -- sensitization-ized epoxy / PES/TMPTA /I-907 / imidazole =75/25/10/5/5, although the basic composition of these adhesives is the same as Embodiment 7, Hardening of these adhesives was performed by heat-hardening, after unlike Embodiment 7 performing vacuum drying at 50 \*\* and carrying out UV curing of this.

[0075]When the hardened material produced by making harden resin equivalent to the resin matrix of the adhesives of this example etched the section with the methylene chloride and SEM observation was carried out, the continuation structure (co-continuous structure) of the spherical object considered to be epoxy resin Rich of mean particle diameter 0.2 - 2 μm was seen.

[0076](Embodiment 9) Thermosetting resin (part sensitization-izing) + thermoplastic resin (1) Although it is the same as that of Embodiment 6 fundamentally, Oligomer of the photosensitive grant which acrylic-ized 25% of the epoxy groups of cresol novolak type epoxy resin (CNA25, molecular weight 4000), PES (molecular weight 17000), an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals, trade name: 2E4 MZ-CN), The trimethyl bird acrylate (TMPTA) which is a monomer made from sensitization, It mixes using DMF using a photoinitiator (the Ciba-Geigy make, trade name: I-907) by the following presentation, Furthermore, the thing of mean-particle-diameter 5.5 μm to this mixture for epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make, a trade name: TOREPARU EP-B) 20 weight sections, After mixing ten weight sections, the HOMODI spar agitator adjusted the thing with a mean particle

diameter of 0.5 micrometer to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

resin composition: -- sensitization-ized epoxy / PES/TMPTA /I-907 / imidazole =75/25/10/5/5, although the basic composition of these adhesives is the same as Embodiment 7, Hardening of these adhesives was performed by heat-hardening (80-200 \*\*), after unlike Embodiment 7 drying at 80 \*\* and carrying out UV curing of this.

[0077]When the hardened material produced by making harden only resin equivalent to the matrix of this example on the same conditions etched the section with the methylene chloride in which PES is dissolved and SEM observation was carried out, the spherical object considered to be epoxy resin Rich with a mean particle diameter of about 2-5 micrometers was seen. matrix resin -- epoxy -- a rich spherical object -- PSF -- it was what is called sea-island structure (spherical domain structure) that appeared on the rich base.

[0078]Like Embodiment 7 - Embodiment 9 which were mentioned above, by changing a drying condition showed that the hardened material of false uniform compatible solution structure, co-continuous structure, and spherical domain structure was obtained from the adhesives of the same presentation. In the case of photosensitive adhesives, it is at the dry time, and this is because hardening is promptly performed by photo-curing, so it will be very hard to generate the phase separation by subsequent heat curing if it is uniform structure. A phase diagram is shown in drawing 10 - 12 by reference. In Embodiments 7-9, the phase diagram differed in creation conditions and were sensitization-ized epoxy / PES/TMPTA /I-907 / imidazole =75/25/20/5/5.

[0079](Embodiment 10) Photopolymer + thermoplastics (1). This embodiment is an example which used the photopolymer instead of thermosetting resin.

Although it is the same as that of Embodiment 6 fundamentally, Epoxy group of cresol novolak type epoxy resin (product made from oil recovery shell). Photosensitive oligomer acrylic-ized 100%, PES, an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals, trade name:2E4 MZ-CN), The trimethyl bird acrylate (TMPTA) which is a monomer made from sensitization, It mixes using DMF using a photoinitiator (the Ciba-Geigy make, trade name:I-907) by the following presentation, Furthermore, a thing with a mean particle diameter of 5.5 micrometers to this mixture for epoxy resin impalpable powder (the Toray Industries make, a trade name: TOREPARU EP-B) 20 weight sections, Mean particle diameter 0.5. After mixing ten weight sections, the HOMODI spar agitator adjusted the thing of mum to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

resin composition: -- sensitization-ized epoxy / PES/TMPTA /I-907 / imidazole =80/20/10/5/5 -- hardening of these adhesives was performed by heat-hardening, after performing vacuum drying at 25 \*\* and carrying out UV curing of this.

[0080]When vacuum drying, UV curing, and the resin produced by making heat-harden carried out TEM observation only of the resin equivalent to the matrix of the adhesives of this example like Embodiment 1 on the above-mentioned conditions, the resin particle below mean-particle-diameter 0.1 mum was seen. When the hardened material produced by making harden the mixture of the



resin composition which does not mix the above-mentioned epoxy resin impalpable powder did the viscoelasticity determination examination on condition of for vibrational frequency 6.28 rad/sec and heating-rate/of 5 \*\*, the number of the peaks of the glass transition temperature Tg was one. Therefore, it is thought that the matrix of the adhesives used by this example is presenting false uniform compatible structure (refer to [drawing 3](#)).

[0081](Embodiment 11) Photopolymer + thermoplastic resin (1) Although it is the same as that of Embodiment 6 fundamentally, The photosensitive oligomer which the epoxy group of cresol novolak type epoxy resin (product made from oil recovery shell) acrylic-ized 100%, Phenoxy resin, an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals, trade name:2E4 MZ-CN), The trimethyl bird acrylate (TMPTA) which is a monomer made from sensitization, It mixes using DMF using a photoinitiator (the Ciba-Geigy make, trade name:I-907) by the following presentation, Furthermore, condensation epoxy resin impalpable powder (refer to provisional-publication-of-a-patent H1-301775 No. Embodiment 1) with a mean particle diameter of 3.5 micrometers to this mixture 30 weight sections, Adding dimethylformamide / butyl-cellosolve (1/1) partially aromatic solvent, after mixing, the HOMODI spar agitator adjusted to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

Resin composition: Sensitization-ized epoxy / phenoxy / TMPTA /I-907 / imidazole =79/30/10/5/5 [0082]The hardened material produced by making harden resin equivalent to the resin matrix of the adhesives of this example, the section -- 2-butanone (FENOKI resin is dissolved) the place which etched and carried out SEM observation -- an epoxy resin with a mean particle diameter of 0.2-2 micrometers -- the continuation structure (co-continuous structure) of the spherical object considered to be rich was seen.

[0083](Embodiment 12) Photopolymer + thermoplastics (1) Although it is the same as that of Embodiment 6 fundamentally, The photosensitive oligomer which the epoxy group of cresol novolak type epoxy resin (product made from oil recovery shell) acrylic-ized 100%, PSF, an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals, trade name:2E4 MZ-CN), The trimethyl bird acrylate (TMPTA) which is a monomer made from sensitization, It mixes using DMF using a photoinitiator (the Ciba-Geigy make, trade name: I-907) by the following presentation, Furthermore, the condensation epoxy resin impalpable powder (the process is indicated in the provisional-publication-of-a-patent H1-301775 No. Embodiment 1) of mean-particle-diameter 3.5 mum to this mixture 30 weight sections, Adding dimethylformamide / butyl-cellosolve (1/1) partially aromatic solvent, after mixing, the HOMODI spar agitator adjusted to viscosity 120CPS, then it mulled with 3 rolls, and the adhesives solution was obtained.

Resin composition: Sensitization-ized epoxy / PSF/TMPTA /I-907 / imidazole =60/40/10/5/5 [0084]When the hardened material produced by making harden only the matrix resin which constitutes the adhesives of this example etched the section with the methylene chloride in which PSF is dissolved and SEM observation was carried out, the spherical object considered to be epoxy resin Rich with a mean particle diameter of about 2-5 micrometers was seen. matrix resin -- epoxy -- a rich spherical object -- PSF -- it was what is called

sea-island structure (spherical domain structure) that appeared on the rich base.

[0085](Comparative example 2) It is made to be the same as that of Embodiment 6 except the resin composition which shows only thermosetting resin to below (1), The solution of the photosensitive resin composition of the pseudo grain content which consists of epoxy resins was adjusted, the non-electrolytic copper plating film whose thickness of the resin insulating layer between [ about 50 micrometers thick ] layers and a plating film is 25 micrometers was formed by turns on the patchboard which has the 1st layer conductor circuit, and the wiring layer manufactured the build-up multilayer interconnection board of four layers.

[Resin composition]

\*\* 50% acrylic ghost of cresol novolak type epoxy resin (product made from oil recovery shell) : 60 weight-section \*\* bisphenol A type epoxy resin (product made from oil recovery shell) :40 weight-section \*\* diaryl terephthalate : 15 weight-section \*\*2-methyl-1-. [4-(methylthio) phenyl]-2-\*\*\*\*\*- 1 (made by Ciba-Geigy) :4 weight-section \*\* imidazole series hardening agent (made in Shikoku Chemicals, trade name:2P4MHZ) :4 weight section

[0086]The peel strength of the non-electrolytic copper plating film in the build-up multilayer interconnection board manufactured by Embodiments 6-12 and the comparative example 2, and the insulation resistance and the glass transition temperature Tg of the resin insulating layer between layers were measured. The heat cycle test of -65 \*\*x30min - 125 \*\*x30min was done. The result is shown in Table 4. By using the adhesives layer for nonelectrolytic plating of this invention which shows false uniform compatible solution structure, co-continuous structure, and spherical domain structure so that clearly from the result shown in this table, The printed wired board whose bond strength, insulation, heat resistance, and thermo-cycle characteristic improved remarkably compared with the conventional thing can be manufactured.

[0087]

[Table 4]

		ピール強度 (kg/cm)	絶縁抵抗 (Ω)	Tg (°C)	ヒートサイクル 特性	誘電率
実施例	6	2.2	10 <sup>13</sup>	200	>500	3.5
	7	2.8	10 <sup>13</sup>	210	>1000	3.4
	8	2.2	10 <sup>13</sup>	190	>500	3.4
	9	1.9	10 <sup>13</sup>	200	>500	3.4
	10	2.8	10 <sup>13</sup>	220	>1000	3.4
	11	2.2	10 <sup>13</sup>	200	>500	3.5
	12	1.9	10 <sup>13</sup>	180	>500	3.4
比較例 2		1.6	10 <sup>11</sup>	160	<400	4.0

[0088]The method or valuation method of the above-mentioned peel strength, insulation resistance, glass transition temperature, and a heat cycle test is explained.

(1) After forming and roughening a layer insulation layer to a peel strength JIS-C-6481 (2) insulation-resistance board, catalyst grant was performed, it ranked second, plating resist was formed, and the resist pattern was created. Then, nonelectrolytic plating was

performed and the insulation resistance between patterns was measured. last shipment =75/75 micrometer of insulation between patterns went away, and measured the value V-1000 hours after [ of 24 ] 80 \*\*/85% by the \*\* pattern.

(3) It measured by glass-transition-temperature Tg dynamic viscoelasticity measurement.

(4) The heat cycle test of heat cycle test-65 \*\*x30min - 125 \*\*x30min was done, generating of a crack and the existence of exfoliation of a layer insulation layer were investigated, and the number of durable cycles estimated.

[0089](Embodiment 13) Although the metal tone melamine facing plate embodiments 1-12 indicated the embodiment about a printed wired board, this example is application to a decorative sheet.

(1) Basis weight made the wood-pulp-fibers paper-milling paper of 10-80g/m<sup>2</sup> impregnate melamine resin, dried this, and considered it as the impregnated paper of thickness 100  $\mu$ m.

(2) Applied the adhesives for nonelectrolytic plating obtained in Embodiment 1, and carried out vacuum drying at 30 \*\* after that, and carry out at 80 \*\* for 2 hours, the surface of the plywood board was made to carry out heat cure by 150 \*\* by 120 \*\* for 2 hours for 5 hours, and the 20-micrometer-thick adhesives layer for nonelectrolytic plating was formed in it.

(3) It rinsed, after immersing this adhesives layer in chromic acid solution (CrO<sub>3</sub>,500 g/l) for 15 minutes at 70 \*\*, having roughened, ranking second and immersing the surface of the adhesives layer in the neutralized solution (product made from SHIPUREI), and the Rmax=10\*\*5micrometer adhesives layer was obtained.

(4) The palladium catalyst (product made from SHIPUREI) was given to the substrate which roughened the surface of the adhesives layer, the surface of the adhesives layer was activated, unelectrolyzed silver plating was performed in accordance with the conventional method, and the 60-micrometer-thick silver larer was formed in the surface.

(5) On the surface of this silver larer, the melamine resin impregnated paper obtained above (1) was laminated as an overlay paper.

(6) While forming an overlay paper by laminating the Chinese poem template with which unevenness of 1-60 micrometers was provided on this overlay paper furthermore, and bonding by thermo-compression by 130 - 170 \*\* under the pressure of 30 - 80 kg/cm<sup>2</sup>, Embossing was performed to the surface and the melamine facing plate with metallic luster was obtained.

[0090]Since the melamine resin layer in which the surface has unevenness by translucency is formed, this unevenness plays the role of a lens, a lower layer silver larer can come floating and be seen, silver gloss looks beautiful in a decorative sheet, and this melamine facing plate is excellent in design nature. Although the heat cycle test of -65 \*\*x30min - 125 \*\*x30min was done to this decorative sheet, neither a crack nor exfoliation was seen.

[0091]

[Effect of the Invention]As explained above, in this invention as a heat resistant resin matrix of the adhesives for nonelectrolytic plating, The resin complex which decoded by carrying out curing treatment of the mixture using the mixture of an unhardened photopolymer and thermoplastics, and formed false uniform

compatible structure, co-continuous structure, or spherical domain structure can be used as an adhesives layer for nonelectrolytic plating.

Therefore, without reducing heat resistance, electric insulation, and chemical stability, toughening of the resin matrix can be carried out and the adhesion of an adhesives layer, a layer insulation layer, and an electroless plating film can be improved remarkably.

Thereby, it is higher-density, and it is stabilized and the printed wired board which is excellent in peel strength also in high wiring of pattern accuracy can be provided. Since it excels in peel strength, application to various structural materials with which the plating film was covered, such as building materials, such as not only a printed wired board but a decorative sheet, and parts can be performed, and it is useful industrially.

---

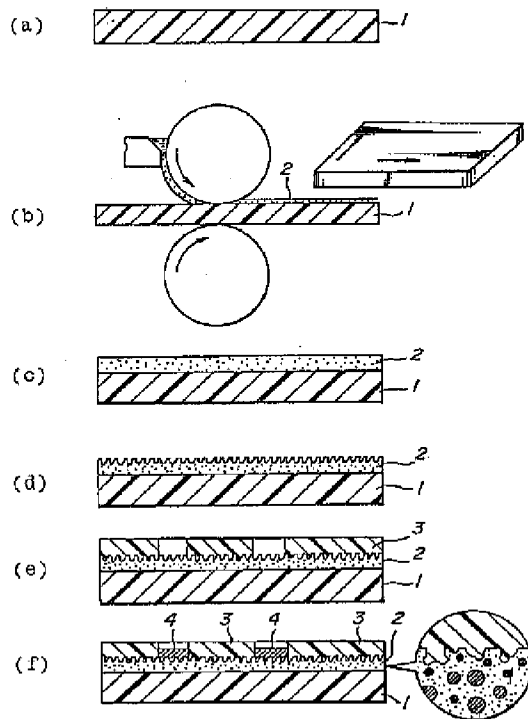
[Translation done.]

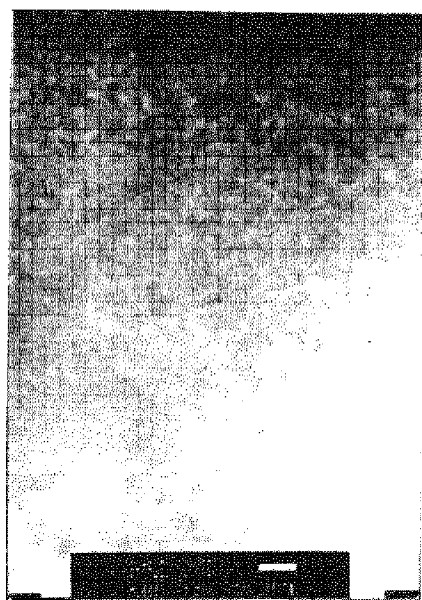
## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

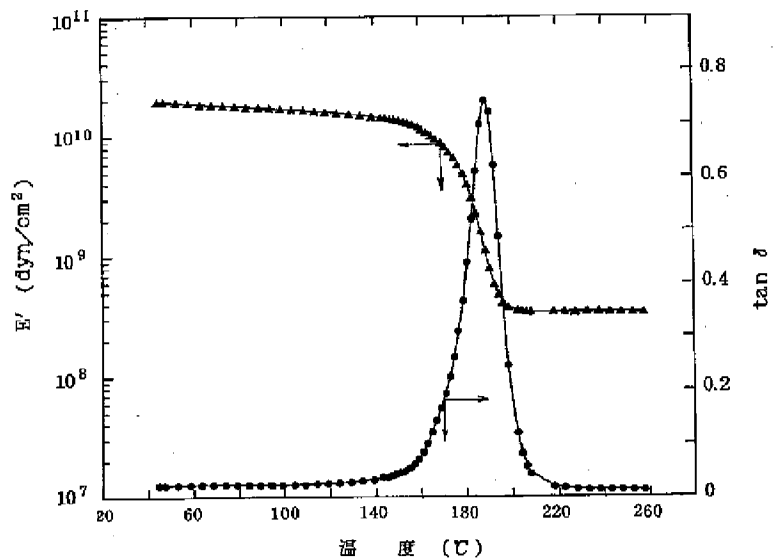
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

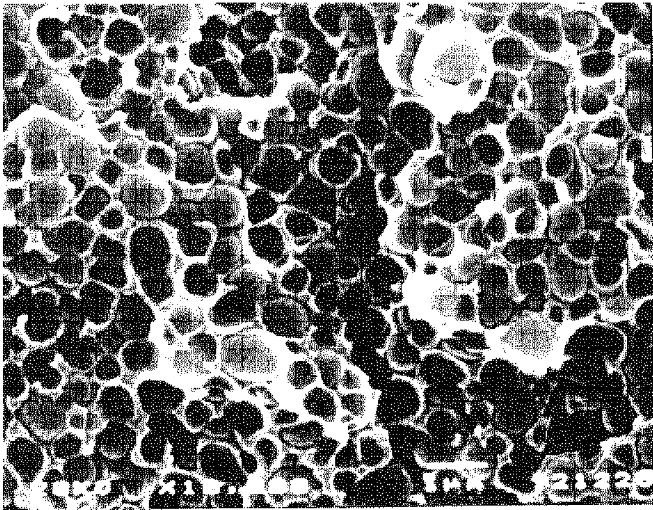
[Drawing 1][Drawing 3]

 $0.1\mu m$ 

[Drawing 2]

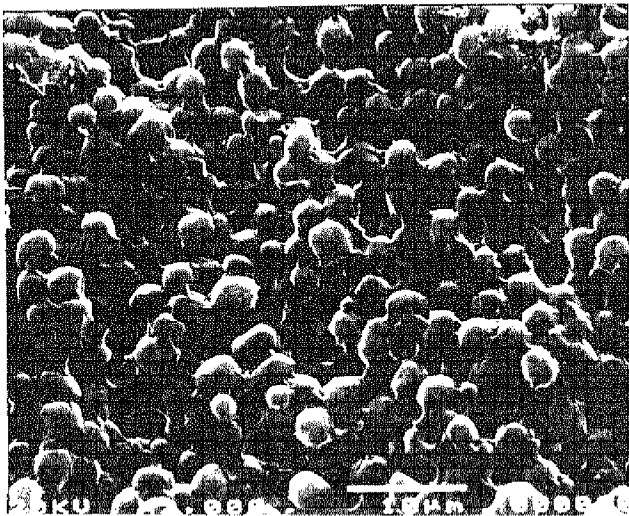


[Drawing 4]



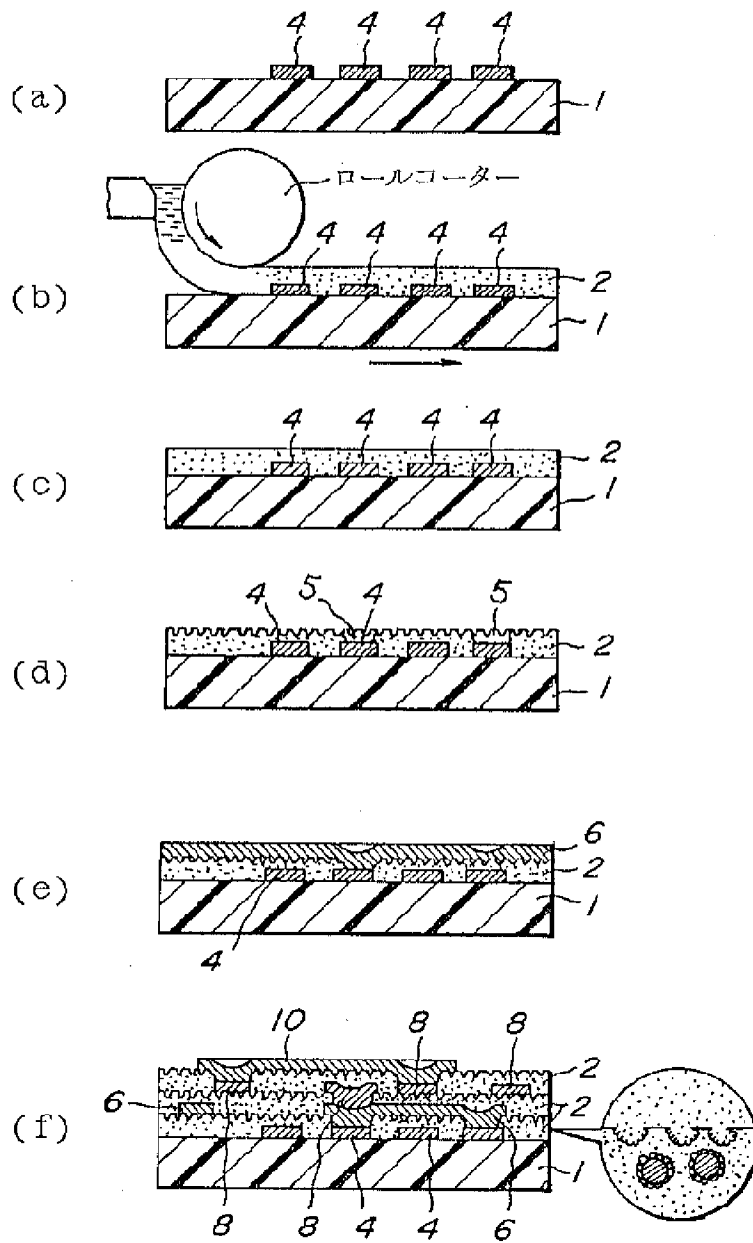
1  $\mu\text{m}$

[Drawing 6]



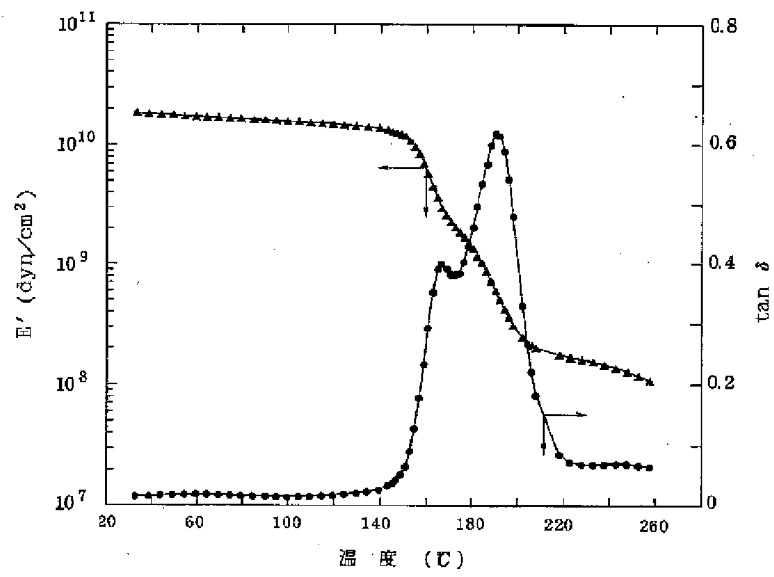
10  $\mu\text{m}$

[Drawing 5]

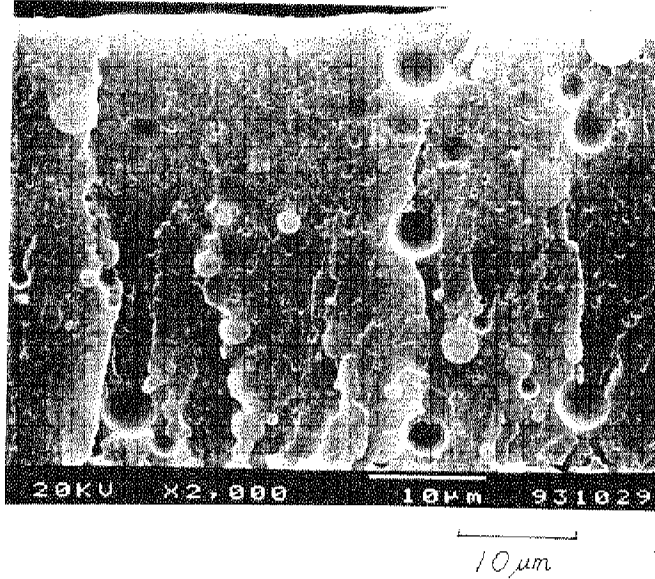


[Drawing 7]

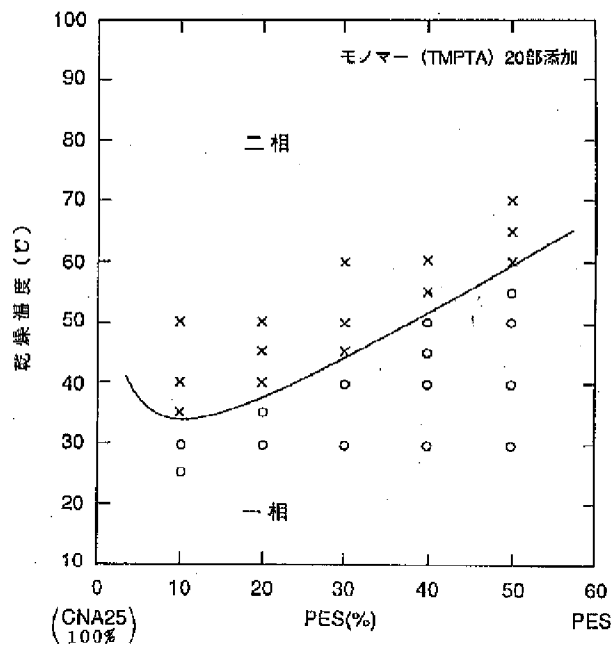




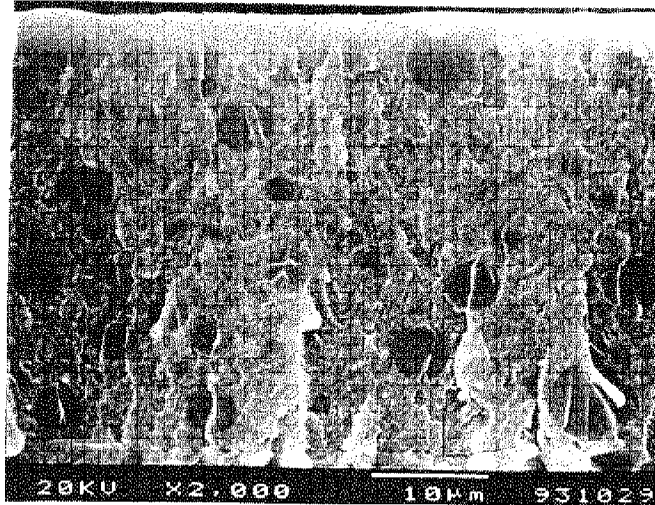
[Drawing 8]



[Drawing 10]

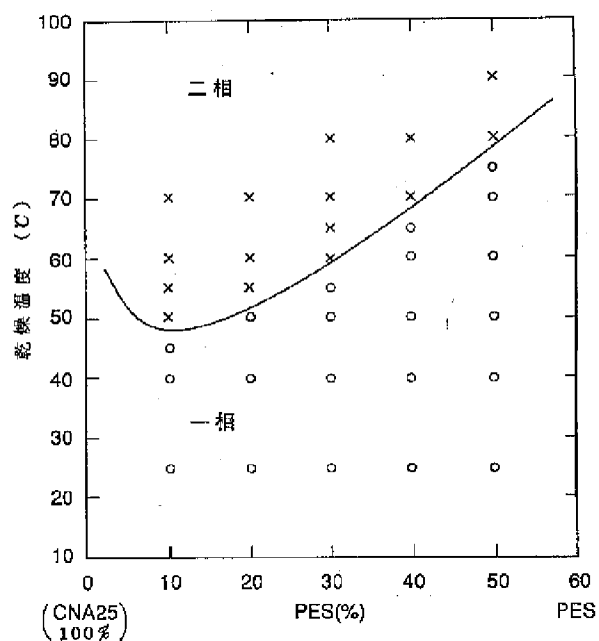


[Drawing 9]

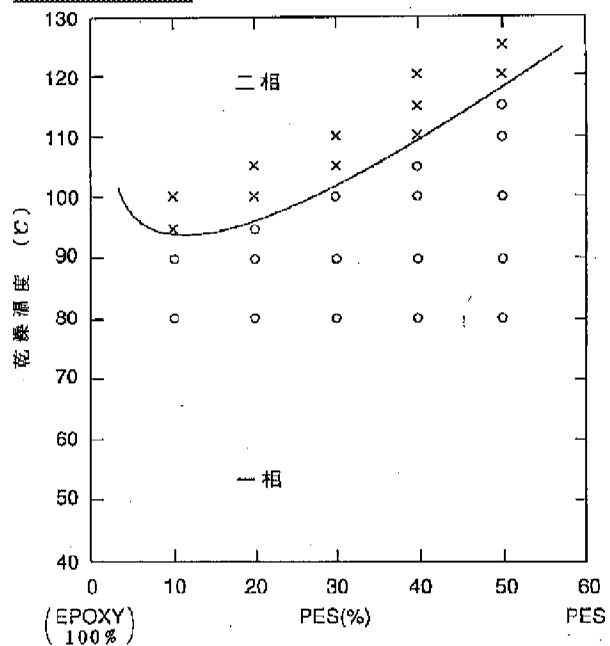


10μm

[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192844

(P2001-192844A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 3 C 18/16		C 2 3 C 18/16	A
C 0 9 J 5/00		C 0 9 J 5/00	
	201/00		201/00
C 2 3 C 18/24		C 2 3 C 18/24	
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	E
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 19 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-330415(P2000-330415)  
 (62) 分割の表示 特願平5-346963の分割  
 (22) 出願日 平成5年12月27日 (1993.12.27)

(31) 優先権主張番号 特願平5-116903  
 (32) 優先日 平成5年5月19日 (1993.5.19)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000158  
 イビデン株式会社  
 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地  
 (72) 発明者 王 東冬  
 岐阜県岐阜市藤田町北方1-1 イビデ  
 ン株式会社大垣北工場内  
 (72) 発明者 浅井 元雄  
 岐阜県岐阜市藤田町北方1-1 イビデ  
 ン株式会社大垣北工場内  
 (74) 代理人 100080687  
 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無電解めっき用接着剤、無電解めっき用接着剤層およびプリント配線板

## (57) 【要約】

【課題】 より高密度でパターン精度の高い配線においてもピール強度に優れるプリント配線板を安定して提供できる無電解めっき用接着剤技術を確立すること。

【解決手段】 無電解めっき用接着剤の耐熱性樹脂マトリックスとして、感光性樹脂と熱可塑性樹脂との均質混合物を用い、さらにこれを硬化処理して擬似均一相溶構造、共連続構造もしくは球状ドメイン構造を有する均質な樹脂複合体を形成し、この樹脂複合体を無電解めっき用接着剤とし、さらに、この無電解めっき用接着剤層を基板上に形成したプリント配線板である。これにより、耐熱性、電気絶縁性および化学的安定性を低下させることなく、無電解めっき用接着剤層の樹脂マトリックスを強靱化することができ、より高密度でパターン精度の高い配線においてもピール強度に優れるプリント配線板を安定して提供できる。



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-192844

(P2001-192844A)

(43) 公開日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード <sup>*</sup> (参考)
C 2 3 C 18/16		C 2 3 C 18/16	A
C 0 9 J 5/00		C 0 9 J 5/00	
	201/00		201/00
C 2 3 C 18/24		C 2 3 C 18/24	
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38	E
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 19 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-330415(P2000-330415)  
 (62) 分割の表示 特願平5-346963の分割  
 (22) 出願日 平成5年12月27日 (1993. 12. 27)

(31) 優先権主張番号 特願平5-116903  
 (32) 優先日 平成5年5月19日 (1993. 5. 19)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000158  
 イビデン株式会社  
 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地  
 (72) 発明者 王 東冬  
 岐阜県岐阜市藤田町北方1-1 イビデ  
 ン株式会社大垣北工場内  
 (72) 発明者 浅井 元雄  
 岐阜県岐阜市藤田町北方1-1 イビデ  
 ン株式会社大垣北工場内  
 (74) 代理人 100080687  
 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無電解めっき用接着剤、無電解めっき用接着剤層およびプリント配線板

## (57) 【要約】

【課題】 より高密度でパターン精度の高い配線においてもピール強度に優れるプリント配線板を安定して提供できる無電解めっき用接着剤技術を確立すること。

【解決手段】 無電解めっき用接着剤の耐熱性樹脂マトリックスとして、感光性樹脂と熱可塑性樹脂との均質混合物を用い、さらにこれを硬化処理して擬似均一相溶構造、共連続構造もしくは球状ドメイン構造を有する均質な樹脂複合体を形成し、この樹脂複合体を無電解めっき用接着剤とし、さらに、この無電解めっき用接着剤層を基板上に形成したプリント配線板である。これにより、耐熱性、電気絶縁性および化学的安定性を低下させることなく、無電解めっき用接着剤層の樹脂マトリックスを強靱化することができ、より高密度でパターン精度の高い配線においてもピール強度に優れるプリント配線板を安定して提供できる。



(2)

特開2001-192844

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸あるいは酸化剤に対して可溶性である硬化処理済みの耐熱性樹脂粉末を、硬化処理が施された場合には酸あるいは酸化剤に対して難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に分散してなる無電解めっき用接着剤において、前記耐熱性樹脂マトリックスは、未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物からなることを特徴とする無電解めっき用接着剤。

【請求項2】 上記耐熱性樹脂マトリックスは、未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂とを溶媒中に溶解してなる請求項1に記載の無電解めっき用接着剤。

【請求項3】 請求項1または2に記載の無電解めっき用接着剤に硬化処理を施すことによって基体上に形成された樹脂複合体からなる無電解めっき用接着剤層。

【請求項4】 上記樹脂複合体は、感光性樹脂と熱可塑性樹脂とが擬似均一相溶構造、共連続構造および球状ドメイン構造のいずれかを形成してなる請求項3に記載の無電解めっき用接着剤層。

【請求項5】 請求項3または4に記載の無電解めっき用接着剤層と、この無電解めっき用接着剤層の表面に形成された粗化面と、その粗化面上に形成された導体回路とを含んで構成されるプリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、無電解めっき用接着剤、無電解めっき用接着剤層およびそれを用いたプリント配線板に関し、特に、より高密度でパターン精度の高い配線においてもピール強度に優れるプリント配線板を安定して提供できる無電解めっき用接着剤技術についての提案である。

【0002】

【従来の技術】近年、プリント基板やLSIを実装する配線板は、電子工業の進歩とともに電子機器の小型化あるいは高速化に対応したファインパターンによる高密度化および高い信頼性のものが求められている。

【0003】このために、最近では、配線板に導体を形成する方法として、接着剤を基板表面に塗布して接着剤層を形成し、この接着剤層の表面を粗化した後、無電解めっきを施して導体を形成するアディティブ法が注目を浴びている。この方法によれば、レジスト形成後に無電解めっきを施して導体を形成するため、エッチングによりパターン形成を行うエッチドフォイル方法（サブトラクティブ法）よりも、高密度でパターン精度の高い配線を低コストで作製し得る特徴がある。

【0004】このようなアディティブ法において、導体と接着剤層との密着性（以下、「ピール強度」という。）を改善する手段として、従来、接着剤層の導体形

に設けた凹凸に銅めっき等のめっき金属が充填されるので、その凹凸によるアンカー効果により、ピール強度を改善することができる。このようなアンカー効果によるピール強度の改善は、一般に、破壊面積を大きくすること、導体金属、あるいは接着剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスの強度を大きくすることによってなされる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、より高密度でパターン精度の高い配線が要求される最近のアディティブ型プリント配線板では、レジストの微小パターンを精度良く形成するために、接着剤層の表面粗化によって形成されるアンカーを小さくすることが必要となる。そのため、上記従来技術において、アンカーを小さくすると、破壊面積が小さくなる結果、ピール強度が著しく低下するという問題を生じた。

【0006】この問題を解消するには、導体金属、あるいは接着剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスの強度を大きくする方法がある。しかるに、発明者の実験によれば、導体金属として銅を用い、接着剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスとして熱硬化性樹脂や感光性樹脂を用いる従来のプリント配線板では、導体を形成する無電解めっき膜の剥離は、耐熱性樹脂マトリックスの破壊によって生じることが判った。すなわち、上記ピール強度の低下の原因が、接着剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスの強度不足にあることに気づいたのである。

【0007】そこで、従来技術が抱えている上記問題を解消するため、この発明の主たる目的は、耐熱性、電気絶縁性および化学的安定性を低下させることなく、接着剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスを強化することにより、この発明の他の目的は、無電解めっき膜との密着性に優れる無電解めっき用接着剤層を提供することであり、この発明のさらに他の目的は、より高密度でパターン精度の高い配線においてもピール強度に優れるプリント配線板を安定して提供できる技術を確立することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的の実現に向け、接着剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスの強度改善に関し鋭意研究を行った結果、接着剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスとして、未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂との混合樹脂を用い、さらにこれを硬化してなる樹脂複合体を接着剤層として用いることにより、粗化処理によって形成されるアンカー深さが小さくても、導体金属との接着強度に優れるプリント配線板を提供できることを見出し、この発明に想到した。

【0009】すなわち、

(1) この発明の無電解めっき用接着剤は、酸あるいは酸化剤に対して可溶性である硬化処理済みの耐熱性樹脂粉



と接着剤層との密着性（以下、「ピール強度」という。）を改善する手段として、従来、接着剤層の導体形成面側に、化学的エッチングによる微細な凹凸を設ける方法が知られている。この方法によれば、接着剤層表面

（1）この発明の無電解めっき用接着剤は、酸あるいは酸化剤に対して可溶性である硬化処理済みの耐熱性樹脂粉末を、硬化処理が施された場合には酸あるいは酸化物に対して難溶性となる未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中

50

(3)

特開2001-192844

3

4

に分散してなる無電解めっき用接着剤において、前記耐熱性樹脂マトリックスは、未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂との相溶性を調整してなる混合物から構成されており、前記混合樹脂は、相溶状態もしくは非相溶状態にあり、溶媒中に溶解してなることが好ましい。この混合樹脂が相溶状態にある時は、これを硬化する際に、相分離速度と硬化速度を調整することにより、後述する疑似均一相溶構造、共連続構造、球状ドメイン構造を得ることができる。また、この混合樹脂が非相溶状態にある時は、これをそのまま硬化させることにより、球状ドメイン構造を得ることができる。

(2)この発明の無電解めっき用接着剤層は、上記(1)に記載の無電解めっき用接着剤に硬化処理を施すことによって基体上に形成された樹脂複合体から構成され、その樹脂複合体は、感光性樹脂と熱可塑性樹脂とが疑似均一相溶構造、共連続構造および球状ドメイン構造のいずれかを形成していることが好ましい。基体としては、導体回路が形成されたプリント配線板を含む基板や、微細状、棒状、球状をはじめとして各種形状のものを使用することができる。

(3)この発明のプリント配線板は、基体上に上記(2)に記載の無電解めっき用接着剤層を形成し、その無電解めっき用接着剤層の表面(導体形成面)に組化面を形成し、その組化面上に導体回路を形成してなるプリント配線板である。

【0010】

【作用】(1) この発明の無電解めっき用接着剤の特徴は、その接着剤マトリックスとして、未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物から構成されている点にある。これにより、耐熱性、電気絶縁性および化学的安定性を低下させることなく、上記接着剤の樹脂マトリックスを強靱化することができる。上記無電解めっき用接着剤は、未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂とが相溶状態で均質に混合されていることが望ましい。

【0011】ここで、無電解めっき用接着剤の耐熱性樹脂マトリックスとして、上述したような相溶状態の混合樹脂を用いる理由は、硬化によって得られる感光性樹脂と熱可塑性樹脂とからなる樹脂複合体の樹脂構造を、その硬化条件によって容易に制御できるからである。

【0012】未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂とを、相溶状態で均質に混合分散させるための方法としては、溶媒中に樹脂を溶解させる方法、加熱により熱可塑性樹脂を溶融させたのち、感光性樹脂を混合する方法などがある。なかでも、溶媒中に樹脂を溶解させる方法が好適に用いられる。この理由は、作業性がよく、低温で樹脂を相溶させることができるからである。上記溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド(DMF)、ノルマルメチルピロリドン(NMP)、塩化メチレン等があ

トリックスは、未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂との配合比が、熱可塑性樹脂の含有量が15～50wt%であることが望ましい。この理由は、熱可塑性樹脂の含有量が15wt%未満では、接着剤層の靱性を向上させることができず、一方、50wt%を超えると、塗布することが困難で、平滑で均一な接着剤層を形成することが困難になるためである。

【0014】この発明の無電解めっき用接着剤の粘度は、25℃の測定で、0.5～10Pa・sであることが望ましい。この理由は、10Pa・sを超えると、レベリング性が低下して平滑な接着面を得ることができず、一方、0.5Pa・s未満では、耐熱性樹脂粉末の沈降を招き、十分な粗化面を得ることができず、無電解めっき膜との密着性が低下してしまうからである。

【0015】(2)この発明の無電解めっき用接着剤層の特徴は、その樹脂マトリックスとして、感光性樹脂と熱可塑性樹脂との樹脂複合体を用いる点にある。これにより、無電解めっき膜との密着性に優れた無電解めっき用接着剤層を提供することができる。

【0016】ここで、接着剤層の耐熱性樹脂マトリックスとして、感光性樹脂と熱可塑性樹脂の樹脂複合体を用いる理由は、樹脂複合体にすると、感光性樹脂が示す特有の物性と、熱可塑性樹脂特有の靱性をともに発現することが可能となる結果、耐熱性、弾性率、電気絶縁性および化学的安定性を低下させることなく、樹脂マトリックス全体の強靱化を図ることができるからである。

【0017】この無電解めっき用接着剤層において、上記樹脂複合体は、疑似均一相溶構造、共連続構造もしくは球状ドメイン構造を形成していることが望ましい。ここに、(a)疑似均一相溶構造とは、いわゆるLCST型(Low Critical Solution Temperature)の相図を示す熱硬化性樹脂あるいは感光性樹脂と、熱可塑性樹脂との樹脂複合体において、構成樹脂粒子の粒子径が透過型電子顕微鏡観察による測定値で0.1μm以下であり、動的粘弾性測定による樹脂のガラス転移温度ピーク値が1つである状態を意味する。この状態は、樹脂の理想的な混合状態に近いものであり、発明者が、独自に考え出した新しい概念である。ここに、この発明における動的粘弾性測定の条件は、振動周波数6.28rad/sec、昇温速度5℃/分である。すなわち、この疑似均一相溶構造は、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂あるいはアクリル樹脂などの感光性樹脂特有の物性を維持しつつ、ポリエーテルスルホン(PES)などの熱可塑性樹脂特有の物性を越えた導入効果を示す、より均質な構造であり、熱硬化性樹脂あるいは感光性樹脂と、熱可塑性樹脂との相互作用が極めて強いものである。かかる樹脂複合体の構造は、その破面を、熱可塑性樹脂を溶解させる溶媒を用いてエッチングしても、その表面状態はエッチング前と

は、例えば、ジメチルホルムアミド（DMF）、ノルマルメチルピロリドン（NMP）、塩化メチレン等がある。

【 〇 〇 1 3 】この発明の接着剤において、耐熱性樹脂マ

は、その破面を、熱可塑性樹脂を溶解させる溶媒を用いてエッチングしても、その表面状態はエッチング前とほとんど変化が無く均質であることから判る。このような疑似均一相溶構造を形成する樹脂複合体は、その破

50

模強度と引張り強度はいずれも、それぞれの構成樹脂単独の場合よりも高い値を示す。

【0018】このような樹脂複合体の構造による効果は、前記複合体における熱可塑性樹脂（例えば、PE S）の含有量が固形分で15～50wt%である場合に特に顕著となる。この理由は、熱可塑性樹脂の含有量が15wt%未満では、樹脂成分の網目に絡み合う熱可塑性樹脂分子が少ないため強靱化の効果が十分に発揮されず、一方、熱可塑性樹脂の含有量が50wt%を超えると、架橋点の減少によって熱硬化性樹脂あるいは感光性樹脂と熱可塑性樹脂間との相互作用が小さくなるからである。

【0019】このような疑似均一相溶構造は、未硬化の熱硬化性樹脂あるいは感光性樹脂と、熱可塑性樹脂を必要に応じて溶剤に溶解して均一に混合し、その後、硬化速度を速くすること、および／または相分離速度を遅くすることにより、構成樹脂粒子の粒子径を透過型電子顕微鏡観察による測定値で $0.1\mu\text{m}$ 以下にすることにより、形成される。

【0020】具体的には、第1の方法として、感光性樹脂を用いる場合は、感光性樹脂の光硬化因子、例えば開始剤や増感剤、感光性モノマー、露光条件などによって決定される疑似均一相形成点を越える硬化速度で硬化させ、一方、熱硬化性樹脂を用いる場合は、熱硬化性樹脂の硬化温度、硬化剤の種類、および感光性付与の有無のうちから選ばれる1種または2種以上の因子によって決定される疑似均一相形成点を越える硬化速度で硬化させる方法がある。ここでの疑似均一相形成点とは、複合体を構成する樹脂粒子の粒径がTEM観察による測定値で $0.1\mu\text{m}$ 以下である疑似均一相溶構造を得ることができる、硬化速度の下限値を意味する。

【0021】また、第2の方法として、未硬化の感光性樹脂あるいは未硬化の熱硬化性樹脂の架橋密度または分子量のいずれか1種以上の因子によって決定される疑似均一相形成点を越えない相分離速度で硬化させる方法がある。ここでの疑似均一相形成点とは、複合体を構成する樹脂粒子の粒径がTEM観察による測定値で $0.1\mu\text{m}$ 以下である疑似均一相溶構造を得ることができる、相分離速度の上限値を意味する。

【0022】さらに、第3の方法として、上記疑似均一相形成点を越える硬化速度で、かつ上記疑似均一相形成点を越えない相分離速度で硬化させる方法がある。これは、硬化速度と相分離速度を決定する因子が相互に影響する場合の方法を意味する。

【0023】次に、硬化速度または相分離速度を決定する上述した種々の因子の相互関係について説明する。まず、硬化速度を決定する因子については、他の因子条件を一定とすると、アクリル系樹脂などの感光性樹脂の、例えば開始剤や増感剤、感光性モノマー、露光条件など

の代わりに熱硬化性樹脂を使用する場合は、

①熱硬化性樹脂の硬化温度が高いほど硬化速度は速くなる。従って、疑似均一相形成点を越える硬化速度を得るのに必要な硬化温度の下限値を超えて熱硬化性樹脂を硬化すると、得られる樹脂複合体の構造は疑似均一相溶構造となる。

②ゲル化時間が短い硬化剤ほど硬化速度は速くなる。従って、疑似均一相形成点を越える硬化速度を得るのに必要なゲル化時間の上限値を超えないような硬化剤を用いて熱硬化性樹脂を硬化すると、得られる樹脂複合体の構造は疑似均一相溶構造となる。

③感光性を付与するほど硬化速度は速くなる。従って、他の因子条件が疑似均一相溶構造を形成する組み合わせにおいては、樹脂に感光性を付与することによって、得られる樹脂複合体はより均質な疑似均一相溶構造となる。なお、感光性を付与する方法としては、熱硬化性樹脂あるいは熱可塑性樹脂に感光基を導入する方法、感光性モノマーを配合する方法があり、必要に応じて光開始剤、光増感剤を配合してもよい。ただし、熱硬化性樹脂に感光性を付与する場合や、現象の解像度を向上させるために、感光性モノマーを付与する場合には、未硬化の熱硬化性樹脂または未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂との相溶性が低下し、（図10～12を参照）比較的低温でも相分離を起こしてしまう。このため、熱硬化性樹脂に感光性を付与する場合や感光性モノマーを付与する場合には、接着剤を低温（30～60℃）で、必要に応じて真空乾燥させ、これを一度露光硬化させ、次いで熱硬化（80～200℃）を行うことにより、疑似均一相溶構造を得ることができる。

【0024】このような事実を考慮すると、感光性樹脂あるいは熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合化に当たって上記変動因子が1種の場合は、疑似均一相形成点に対応するその因子の値が1点決まる。それ故に、上記変動因子が2種以上の場合には、疑似均一相形成点に対応するその因子の値は種々の組み合わせが考えられる。すなわち、構成樹脂粒子の粒径がTEM観察による測定値で $0.1\mu\text{m}$ 以下となるような硬化速度を示す組み合わせを選定することができる。

【0025】次に、相分離速度を決定する因子については、他の因子条件を一定とすると、

①未硬化感光性樹脂あるいは熱硬化性樹脂の架橋密度が高いほど相分離は起きにくい（相分離速度は遅くなる）。従って、疑似均一相形成点を越えない相分離速度を得るのに必要な架橋密度の下限値を超える架橋密度を有する未硬化感光性樹脂あるいは未硬化熱硬化性樹脂を用いて硬化すると、得られる樹脂複合体の構造は疑似均一相溶構造となる。

②未硬化感光性樹脂あるいは未硬化熱硬化性樹脂の分子

を一定とすると、アクリル系樹脂などの感光性樹脂の、  
例えば開始剤や増感剤、感光性モノマー、露光条件などの  
光硬化因子によって決定される擬似均一相形成点を超  
える硬化速度で硬化させる必要がある。上記感光性樹脂

一相溶構造となる。

②未硬化感光性樹脂あるいは未硬化熱硬化性樹脂の分子  
量が大きいほど相分離は起きにくい（相分離速度は遅く  
なる）。従って、擬似均一相形成点を超えない相分離速

50

(5)

特開2001-192844

7

度を得るのに必要な分子量の下限値を超える分子量を有する未硬化感光性樹脂あるいは未硬化熱硬化性樹脂を用いて硬化すると、得られる樹脂複合体の構造は疑似均一相溶構造となる。

【0026】このような事実を考慮すると、感光性樹脂あるいは熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合化に当たって上記変動因子が1種の場合は、疑似均一相形成点に対応するその因子の値が1点決まる。それ故に、上記変動因子が2種の場合には、疑似均一相形成点に対応するその因子の値は種々の組み合わせが考えられる。すなわち、構成樹脂粒の粒径がTEM観察による測定値で0.1 $\mu$ m以下となるような相分離速度を示す組み合わせを選定することができる。

【0027】このような樹脂複合体の疑似均一相溶構造では、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いることができるが、このエポキシ樹脂は、エポキシ当量で100～1000程度のものを使用することが望ましい。この理由は、エポキシ当量が100未満のエポキシ樹脂を製造することは難しく、一方、1000を超える場合は、PESなどの熱可塑性樹脂と混合しにくく、しかも、T<sub>g</sub>点の低下により、硬化のために加熱すると相分離を起こし、疑似均一相溶構造を得にくいからである。また、このエポキシ樹脂の分子量は、300～10000が望ましい。この理由は、エポキシ樹脂の分子量が300未満では、架橋点間分子量が小さすぎ、充分な耐熱性が得られないからである。一方、10000を超えると熱可塑性樹脂との相溶性が低下してしまうからである。また、熱可塑性樹脂としてはPESを用いることができるが、このPESの分子量は、3000～100000であることが望ましい。この理由は、PESの分子量が3000未満では、疑似均一相溶構造の熱性向上の効果が得られず、一方、100000を超えると、熱硬化性樹脂や感光性樹脂との相溶状態が形成できないからである。

【0028】以上説明したような方法により得られる樹脂複合体は、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が示す特有の物性あるいはアクリル系樹脂などの感光性樹脂が示す特有の物性を見えたと共に、PESなどの熱可塑性樹脂本来の物性よりもさらに高い物性値を示すことができる。すなわち、本発明にかかるPES変性エポキシ樹脂やPES変性アクリル樹脂は、PES単独の樹脂強度よりも高くなり、従来にはないエポキシ樹脂あるいはアクリル樹脂の強靱化効果を有するものである。

【0029】(b)共連続構造とは、PES等の熱可塑性樹脂リッチのマトリックス中にアクリル系樹脂等の感光性樹脂リッチの連結し合った球状粒子が存在している複合構造を意味する（井上たかし等、POLYMER, 30, p662 (1989)参照）。かかる樹脂複合体の構造は、その破面を熱可塑性樹脂を溶解させる溶媒を用いてエッチング

8

れることから判る。このような共連続構造を形成する樹脂複合体は、靱性に優れた熱可塑性樹脂が連続相として存在するため、アクリル系樹脂等の感光性樹脂単独のものよりも強靱な樹脂となる。

【0030】(c)球状ドメイン構造とは、主として、熱可塑性樹脂の樹脂マトリックス中に、感光性樹脂からなる球状ドメインが互いに独立して均一分散している状態の構造を指す。かかる樹脂複合体の構造は、その破面を、熱可塑性樹脂を溶解させる溶媒を用いてエッチングすると、熱可塑性樹脂リッチのマトリックス部分が溶けて、独立して均一分散している感光性樹脂の球状粒子のみが観察されることから判る。このような球状ドメイン構造を形成する樹脂複合体は、熱可塑性樹脂の“海”の中に、感光性樹脂の球状粒子が分散しているため、感光性樹脂単独の場合より靱性のある樹脂となる。

【0031】このような樹脂複合体の共連続構造や球状ドメイン構造による効果は、前記複合体における熱可塑性樹脂（例えば、PES）の含有量が固形分で15～50wt%である場合に特に顕著となる。この理由は、熱可塑性樹脂の含有量が15wt%未満では、樹脂成分の網目に絡み合う熱可塑性樹脂分子が少ないため強靱化の効果が十分に発揮されず、一方、熱可塑性樹脂の含有量が50wt%を超えると、架橋点の減少によって感光性樹脂と熱可塑性樹脂間との相互作用が小さくなるからである。

【0032】このような樹脂複合体は、共連続構造もしくは球状ドメイン構造を構成する球状粒子の平均粒径が、それぞれ0.1 $\mu$ mを超え、5 $\mu$ m以下であることが望ましい。この理由は、前記球状粒子の平均粒径が、0.1 $\mu$ m以下では、共連続構造や球状ドメイン構造を形成させることが困難であり、一方、5 $\mu$ mを超えると、靱性の改善を図ることができず、しかも感光特性や耐熱性も低下するからである。

【0033】なお、上述した共連続構造あるいは球状ドメイン構造は、①熱硬化性樹脂の熱硬化に關与する官能基と感光基との置換率を制御したり、または②感光性樹脂の種類、分子量を調整したりして、未硬化の熱硬化性樹脂あるいは感光性樹脂と、熱可塑性樹脂を相溶または非相溶状態に混合し、その後、乾燥条件や硬化条件を調整させることにより、構成する球状粒子の平均粒径を、0.1 $\mu$ mを超え、5 $\mu$ m以下とすることによって形成される。また、上記樹脂マトリックスとして、感光性樹脂または熱硬化性樹脂を用い、互いに連結または独立した球状ドメインを形成する樹脂として熱可塑性樹脂を用いてもよい。

【0034】以上説明したように、この発明の接着剤層を構成する樹脂複合体は、疑似均一相溶構造、共連続構造もしくは球状ドメイン構造を形成していることが望ましいが、なかでも、疑似均一相溶構造を形成するほう

(1989)参照)。かかる樹脂複合体の構造は、その破面を、熱可塑性樹脂を溶解させる溶媒を用いてエッチングすると、熱可塑性樹脂リッチのマトリックス部分が溶けて、追結したアクリル系樹脂等の球状粒子のみが観察さ

50 造もしくは球状ドメイン構造を形成していることが望ましいが、なかでも、疑似均一相溶構造を形成するほうが、共連続構造もしくは球状ドメイン構造を形成するよりも、より高い樹脂強度が得られることから、疑似均一

相溶構造を形成させることが接着剤層の樹脂マトリックスとしてより好適である。

【0035】なお、この発明の接着剤層は、その厚みが10～200  $\mu\text{m}$ であることが望ましい。この理由は、接着剤層の厚みが10  $\mu\text{m}$ 未満の場合では、ピール強度が低下してしまい、一方、200  $\mu\text{m}$ を超える場合は、接着剤中の溶剤を除去しにくく、乾燥、硬化が困難であるからである。

【0036】(3) この発明のプリント配線板の特徴は、基板上に、酸あるいは酸化剤に対して可溶性である硬化処理済みの耐熱性樹脂粉末を、硬化処理が施され酸化剤に対して難溶性である耐熱性樹脂マトリックス中に分散してなる接着剤層が設けられ、この接着剤層の導体形成面には、耐熱性樹脂粉末の溶解除去による粗化面が形成され、さらにその粗化面上には導体回路が設けられているプリント配線板であって、前記耐熱性樹脂マトリックスが、感光性樹脂と熱可塑性樹脂との樹脂複合体で構成されている点にある。ここで、前記樹脂複合体は、疑似均一相溶構造、共連続構造もしくは球状ドメイン構造を形成していることが望ましい。前記粗化面は、 $R_{\text{max}}$  = 1～20  $\mu\text{m}$ であることが望ましい。この理由は、1  $\mu\text{m}$ 未満では、密着強度が得られず、20  $\mu\text{m}$ を超えると、パターン間隔100  $\mu\text{m}$ 以下のファインパターンのプリント配線板を製造することが困難になるからである。

【0037】このようなプリント配線板によれば、耐熱性、弾性率、化学的安定性および電気絶縁性を低下させることなく、接着剤層を構成する耐熱性樹脂マトリックスを強化することができるので、より高密度でパターン精度の高い配線においてもピール強度に優れた配線板を安定して提供することができる。

【0038】以上説明したようなこの発明の無電解めっき用接着剤、無電解めっき用接着剤層およびプリント配線板において、無電解めっき用接着剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスに用いる感光性樹脂としては、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系樹脂や熱硬化性樹脂の官能基を100%アクリル化したものが好適である。ここで、この感光性樹脂の光硬化因子として重要である光開始剤としては、ベンゾイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ジエトキシアセトフェノン、アシロキシムエステル、塩素化アセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン等の分子内結合開裂型、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ジベンゾスベロン、2-エチルアンソラキノン、イソブチルチオキサンソン等の分子内水素引抜き型のいずれか1種以上が好適に用いられる。光開始剤としては、トリエタノールアミン、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチ

ミン等のいずれか1種以上が用いられる。増感剤としては、ミヒラーケトンやイルガキュア651、イソプロピルチオキサンソンなどが好適であり、上記光開始剤のなかには、増感剤として作用するものもある。なお、上記光開始剤と増感剤の組成比は、例えば、感光性樹脂100 重量部に対して、

ベンゾフェノン/ミヒラーケトン = 5 重量部/0.5 重量部

イルガキュア184 /イルガキュア651 = 5 重量部/0.5 重量部

イルガキュア907 /イソプロピルチオキサンソン = 5 重量部/0.5 重量部

が好適である。感光性樹脂を構成する感光性モノマーあるいは感光性オリゴマーとしては、エポキシアクリレートやエポキシメタクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリスチリルメタクリレートなどが好適に用いられる。

【0039】この発明における耐熱性樹脂マトリックスに用いる感光性樹脂の代わりに、熱硬化性樹脂などに感光基を付与させた樹脂を用いることができる。この熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂や尿素樹脂などのアミノ樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ変成ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂などが使用できる。この理由は、これらの樹脂が、熱的、電気的特性に優れているからである。この熱硬化性樹脂は、部分的に熱硬化に寄与する官能基の一部を感光基で置換したのもも使用でき、例えば、エポキシ樹脂の5～70%アクリル化物などが好適である。

【0040】上記耐熱性樹脂マトリックスに用いる熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリスルホン(PSF)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド(PEI)などのエンジニアリングプラスチック、フェノキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリオキシベンゾエート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルなどが使用できる。この理由は、これらの熱可塑性樹脂は、耐熱性が高く、強靱であり、しかも、溶媒を用いることによって熱硬化性樹脂と相溶することができるからである。

【0041】なかでも、上述した熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂は、それぞれエポキシ樹脂およびポリエーテルスルホンであることが好適である。この理由は、メチレンクロライドやジメチルホルムアミド等の溶媒で樹脂マトリックスの成分であるエポキシ樹脂とPESとを混合分散させ、疑似均一相溶構造や共連続構造、球状ドメイン構造を容易に形成できるからである。例えば、接着



ノエチル安息香酸，4－ジメチルアミノ安息香酸エチ  
ル，4－ジメチルアミノ安息香酸（n-ブトキシ）エチ  
ル，4－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル，4－ジメ  
チルアミノ安息香酸2－エチルヘキシル，重合性3級ア

50 合分散させ、疑似均一相溶構造や共連続構造，球状ドメ  
イン構造を容易に形成できるからである。例えば、接着  
剤を構成する耐熱性樹脂マトリックスとして、エポキシ  
樹脂とP E Sの混合系を用いる場合、P E S変性エポキ

シ樹脂が疑似均一相溶構造を形成することによって、マトリックスが強靱化され、引張り強度および引張り伸び率はいずれも、エポキシ樹脂単独のものよりも1.5倍以上に向上することが判った。しかも、この樹脂マトリックスの強靱化により、アンカー深さが同じ場合でも、この発明の接着剤もしくは接着剤層を用いたプリント配線板における無電解めっき膜のピール強度は、樹脂マトリックスとしてエポキシ樹脂のみを用いた場合に比べて、高くなることを発明者らは確認した。

【0042】この発明においては、上述した熱硬化性樹脂および/または熱可塑性樹脂は、それぞれ感光基を付与した樹脂、または感光性を有する樹脂やモノマーなどを添加した樹脂を用いることができる。この理由は、疑似均一相溶構造の樹脂複合体の場合、熱硬化性樹脂などに感光基を付与させることで、熱硬化性樹脂を露光により短時間で硬化して相分離が進まないうちに複合化させることができ、ひいては、疑似均一相溶構造を容易に形成することができるからである。共連続構造あるいは球状ドメイン構造の樹脂複合体の場合、共連続構造あるいは球状ドメイン構造の粒形状（粒径等）を制御しやすくなるからである。

【0043】また、この発明の樹脂マトリックスの硬化剤としては、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合は、イミダゾール系硬化剤やジアミン、ポリアミン、ポリアミド、無水有機酸、ビニルフェノールなどが使用できる。一方、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂を使用する場合は、周知の硬化剤を使用できる。

【0044】次に、この発明において使用される耐熱性樹脂粉末について説明する。この発明にかかる耐熱性樹脂粉末は、硬化処理済であることが必要である。この理由は、耐熱性樹脂粉末は、硬化処理によって、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、感光性樹脂を溶解させる溶媒に不溶性となるため、このような溶媒を用いた希釈によって樹脂溶液の粘度を低減させることにより、硬化処理済の耐熱性樹脂粉末は、この樹脂溶液中に均一に分散させることができるからである。また、疑似均一相溶構造の樹脂複合体を得る場合、熱硬化性樹脂あるいは感光性樹脂を熱可塑性樹脂と相溶状態で混合させるために溶媒を用いるが、このような場合でも、硬化処理済の耐熱性樹脂粉末はその溶媒に溶解することがないため、明確なアンカーを形成することができる。この発明にかかる上記耐熱性樹脂粉末としては、エポキシ樹脂、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアネミン樹脂）、ポリエステル樹脂、ビスマレイドトリアジン樹脂などを使用できる。なお、本願の耐熱性樹脂粉末の範疇には含まれないが、耐熱性樹脂粉末に代えて、ブタジエンやABS樹脂などのゴムを使用することも可能である。

【0045】この発明において、酸や酸化剤に不溶性の耐熱性樹脂マトリックスの熱硬化性樹脂成分としては、エポキシ樹脂を使用でき、一方、酸や酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粉末としても、エポキシ樹脂を使用できる。この点について、酸化剤に対する溶解度を例にとり、以下に説明する。エポキシ樹脂は、これらのプレポリマー（分子重300～10000程度の比較的分子重のポリマー）、硬化剤の種類、架橋密度を制御することにより、その物性を大きく異ならしめることができる。この物性の差は、酸化剤に対する溶解度に対しても例外ではなく、①プレポリマーの種類、②硬化剤の種類、③架橋密度を適宜選択することにより、任意の溶解度のものに調整することができる。例えば、耐熱性樹脂粉末を構成する「酸化剤に可溶性のエポキシ樹脂」としては、（A）「エポキシプレポリマーとして脂環式エポキシを選択し、硬化剤として鎖状脂肪族ポリアミン硬化剤を使用し、架橋点間分子重（架橋点の間の分子重のこと。大きいほど架橋密度は低くなる。）を700程度として穏やかに架橋したもの」が用いられる。これに対して、耐熱性樹脂マトリックスの熱硬化性樹脂成分である「酸化剤に難溶性（不溶性も含む）のエポキシ樹脂」としては、

（B）「エポキシプレポリマーとしてビスフェノールA型エポキシ樹脂を選択し、硬化剤として芳香族ジアミン系硬化剤を使用し、架橋点間分子重を500前後に架橋したもの」や、これよりさらに溶解度の低い、（C）「エポキシプレポリマーとしてフェノールノボラック型エポキシ樹脂を選択し、硬化剤として酸無水物系硬化剤を使用し、架橋点間分子重を400程度に架橋したもの」が用いられる。また、前記エポキシ樹脂（B）を、「酸化剤に可溶性のエポキシ樹脂」として用いることもでき、この場合には、前記エポキシ樹脂（C）を「酸化剤に難溶性のエポキシ樹脂」として採用する。以上説明したように、エポキシ樹脂は、①プレポリマーの種類、②硬化剤の種類、③架橋密度を適宜選択することにより、任意の溶解度のものに調整することができる。また、前述の例から理解されるように、酸化剤に可溶性か酸化剤に難溶性（あるいは不溶性）ということは、酸化剤に対する相対的な溶解速度を意味しており、酸化剤に可溶性、不溶性のエポキシ樹脂微粉末としては、溶解度差のあるものを任意に選択すればよい。なお、樹脂に溶解度差をつける手段としては、①プレポリマーの種類、②硬化剤の種類、③架橋密度の調整だけに限定されるのではなく、他の手段であってもよい。表1には、前述の各エポキシ樹脂について、そのプレポリマー、硬化剤、架橋密度、溶解度を列記する。

【0046】

【表1】

などのゴムを使用することも可能である。 【表 1】

	樹脂系	硬化剤	硬化点間分子量	溶解度の相対値
エポキシ樹脂 A	脂環式ビスフェノール型 ビスフェノール A 系	鎖状脂肪族 ジアミン	700 程度	200 ~1000
エポキシ樹脂 B	ビスフェノール A 型 ビスフェノール F 型 ビスフェノール A 系	芳香族 芳香族 芳香族	500 程度	50~70
エポキシ樹脂 C	フェノールノボラック 型 フェノールノボラック 型	ニプロ系 炭素系	400 程度	1

【0047】この発明においては、上述したような各エポキシ樹脂の溶解度差を利用して、一定時間の酸化処理を施すのである。このような処理を施すことにより、酸化剤に対する溶解度が最も大きい可溶性のエポキシ樹脂微粉末の溶解が激しく起こり、大きな凹部が形成される。同時に酸化剤に難溶性の熱可塑性樹脂を含むエポキシ樹脂マトリックスが残存して、図 1 に示すような粗化面（アンカー）が形成されるのである。

【0048】なお、この発明では、耐熱性樹脂マトリックスとして、エポキシ樹脂に P E S などの熱可塑性樹脂を混合したものを用いており、このように熱可塑性樹脂を含有させることにより、酸や酸化剤に対する溶解度が低下する傾向が見られた。特に、疑似均一相溶構造の樹脂複合体を耐熱性樹脂マトリックスとして採用した場合、その溶解度の低下は顕著であった。

【0049】この発明において、耐熱性樹脂粉末は、粒子形状、中空形状、解砕片状などの各種形状のものを使用でき、特に粒子形状の場合は、1）平均粒径 10 μ m 以下の粒子、2）平均粒径 2 μ m 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させて平均粒径 2 ~ 10 μ m の大きさとした凝集粒子、3）平均粒径 2 ~ 10 μ m の耐熱性樹脂粉末と平均粒径 2 μ m 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、4）平均粒径 2 ~ 10 μ m の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径 2 μ m 以下の耐熱性樹脂粉末もしくは平均粒径 2 μ m 以下の無機粉末のいずれか少なくとも 1 種を付着させてなる疑似粒子から選ばれることが望ましい。この理由は、平均粒径 10 μ m を超えると、アンカーが深くなり、100 μ m 以下の所謂ファインパターンを形成できなくなるからであり、一方、上記 2）~ 4）の疑似粒子が望ましい理由は、複雑なアンカーを形成でき、ピール強度を向上させることができからである。この耐熱性樹脂粉末は、凝集を防止するために、その表面にシリカゾルなどによるコーティングがなされていることが望ましい。この耐熱性樹脂粉末の配合量は、耐熱性樹脂マトリックスの樹脂固

ンカーを形成することができず、100 を超える場合は、剥離が難しくなること、また相対的に耐熱性樹脂マトリックスの量が減り、接着剤層の強度が低下してしまうためである。

【0050】次に、上述した無電解めっき用接着剤もしくは無電解めっき用接着剤層を用いてこの発明のプリント配線板を製造する方法について説明する。

①. まず、基板の上に、未硬化の感光性樹脂または未硬化の熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との混合樹脂から構成されている無電解めっき用接着剤を塗布、あるいはその接着剤自体を半硬化させてフィルム状にしたものをラミネート、もしくは基板自体をその接着剤で形成することにより、無電解めっき用接着剤層を設ける。さらに、この接着剤層を乾燥硬化して、樹脂マトリックスを構成する樹脂複合体が疑似均一相溶構造、共連続構造あるいは球状ドメイン構造を有する無電解めっき用接着剤層を形成する。

【0051】②. 次に、前記無電解めっき用接着剤層の表面に分散している耐熱性樹脂粉末の少なくとも一部を、酸もしくは酸化剤を用いて溶解除去する。この方法としては、前記酸もしくは酸化剤の溶液を用いて、接着剤層を形成した基板をその溶液中に浸漬するか、あるいは基板に酸もしくは酸化剤溶液をスプレーするなどの手段によって実施することができ、その結果、接着剤層の表面を粗化することができる。

【0052】ここで、接着剤を粗化する酸化剤としては、クロム酸やクロム酸塩、過マンガン酸塩などがよい。また酸としては、塩酸や硫酸、有機酸などがよい。

【0053】③. 次に、基板上の表面粗化された無電解めっき用接着剤層に無電解めっきを施す。この無電解めっきとしては、例えば無電解銅めっき、無電解ニッケルめっき、無電解スズめっき、無電解金めっきおよび無電解銀めっきなどを挙げることができ、特に無電解銅めっき、無電解ニッケルめっきおよび無電解金めっきのい

ーディングがなされていることが望ましい。この耐熱性樹脂粉末の配合量は、耐熱性樹脂マトリックスの樹脂固形分100 に対して、重量比で5～100 の割合であることが望ましい。この理由は、重量比で5未満の場合は、ア

50 解銀めっきなどを挙げることができ、特に無電解銅めっき、無電解ニッケルめっきおよび無電解金めっきのいずれか少なくとも一種であることが好適である。なお、前記無電解めっきを施した上にさらに異なる種類の無電解

(9)

特開2001-192844

15

めっきあるいは電気めっきを行ったり、ハンダをコートしたりすることもある。なお、無電解めっきの際、めっきレジスト等を形成することにより、めっきにより配線パターンを描くことができる。また、全面に無電解めっきを施し、ついでエッチングして導体回路を描くこともできる。

【0054】上述のようにして得られるプリント配線板としては、①基板上に上記無電解めっき用接着剤層を介してめっきレジストおよび導体回路を形成してなる片面プリント配線板、②基板両面の上記接着剤層とスルホールを介してめっきレジストおよび導体回路を形成してなる両面プリント配線板、および③第1導体層を形成させた基板上に、バイアホールを有する層間絶縁層（前記接着剤層）を介して導体回路を多層形成させてなるビルドアップ多層配線板を挙げることができる。

【0055】なお、この発明に用いられる無電解めっき用接着剤は、プリント配線板の分野以外にも、応用でき、例えば、建築用材料、自動車部品などのめっき膜で被覆された材料、部品などに好適に使用できる。

【0056】

【実施例】（実施例1）熱硬化性樹脂+熱可塑性樹脂  
(1) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、商品名：EON-104Sエポキシ当量 220、分子量 5000）70重量部、ポリエーテルスルホン（PES）（ICI製、商品名：Victrex 分子量17000）30重量部、イミダゾール系硬化剤（四国化成製、商品名：2E4Z-CN）5重量部およびエポキシ樹脂微粉末（東レ製、商品名：トレパールEP-B）を平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のものを20重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを10重量部を混合した後、ジメチルホルムアミド/ブチルセロソルブ（1/1）混合溶剤を添加しながら、ホモディスペー攪拌機で粘度120CPsに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。この時の室温での粘度は、 $2\sim 5\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

(2) この接着剤溶液をローラーコーター（サーマトロニクス貿易製）を使用して銅箔が貼着されていないガラスエポキシ絶縁板（東芝ケミカル製）上に塗布し、その後、 $80^\circ\text{C}$ で2時間、 $120^\circ\text{C}$ で5時間、 $150^\circ\text{C}$ で2時間、乾燥硬化させて厚さ $20\mu\text{m}$ の接着剤層を形成した。

(3) 接着剤層を形成した上記基板を、クロム酸水溶液（ $\text{CrO}_3$ 、500g/l）に $70^\circ\text{C}$ で15分間浸漬して接着剤層の表面を粗化し、次いで、中和溶液（シブレイ製）に浸漬したのち水洗した。粗化面は、JIS-B-0601 Rmax =  $10\mu\text{m}$ であった。

(4) 接着剤層の表面を粗化した基板にパラジウム触媒（シブレイ製）を付与して接着剤層の表面を活性化させ、次いで常法に従いめっきレジストを設け、その後、表2に示す組成のアディティブ用無電解めっき液に11時間浸漬して、めっき膜の厚さが $25\mu\text{m}$ の無電解銅めっきを施し、プリント配線板を製造した。

16

【0057】

【表2】

銅 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.06 モル/l
ホルマリン	0.30 モル/l
苛性ソーダ	0.35 モル/l
EDTA	0.12 モル/l
添加剤	少々
めっき温度	$70^\circ\text{C}$
めっき液pH	12.4

【0058】なお、本実施例で用いた接着剤のマトリックスに相当する樹脂のみを上記条件で熱硬化させて得られた硬化物は、TEM観察したところ、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の樹脂粒子が見られた。また、上記エポキシ樹脂微粉末を混合しない樹脂組成の混合物を硬化させて得られた硬化物は、振動周波数 $6.28\text{ rad/sec}$ 、昇温速度 $5^\circ\text{C/分}$ の条件で粘弾性測定試験を行ったところ、ガラス転移温度 $T_g$ のピークが1つであった（図2参照）。従って、本実施例で用いた接着剤のマトリックスは、疑似均一相構造を呈していると考えられる（図3参照）。

【0059】（実施例2）熱硬化性樹脂+熱可塑性樹脂  
(1) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、商品名：EON-103S）70重量部、ポリエーテルスルホン（PES）（ICI製、商品名：Victrex）30重量部、イミダゾール系硬化剤（四国化成製、商品名：2PHZ-CN）10重量部およびエポキシ樹脂微粉末（東レ製、商品名：トレパールEP-B）を平均粒径 $5.5\mu\text{m}$ のものを20重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを10重量部を混合した後、ジメチルホルムアミド/ブチルセロソルブ（1/1）混合溶剤を添加しながら、ホモディスペー攪拌機で粘度120CPsに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

(2) この接着剤溶液をローラーコーター（サーマトロニクス貿易製）を使用して銅箔が貼着されていないガラスエポキシ絶縁板（東芝ケミカル製）上に塗布し、その後、 $80^\circ\text{C}$ で3時間、 $120^\circ\text{C}$ で3時間、 $150^\circ\text{C}$ で5時間、乾燥硬化させて厚さ $20\mu\text{m}$ の接着剤層を形成した。

(3) 接着剤層を形成した上記基板を、クロム酸水溶液（ $\text{CrO}_3$ 、500g/l）に $70^\circ\text{C}$ で15分間浸漬して接着剤層の表面を粗化し、次いで、中和溶液（シブレイ製）に浸漬したのち水洗した。

(4) 接着剤層の表面を粗化した基板にパラジウム触媒（シブレイ製）を付与して接着剤層の表面を活性化させ、次いで常法に従いめっきレジストを設け、その後、表2に示す組成のアディティブ用無電解めっき液に11時間浸漬して、めっき膜の厚さが $25\mu\text{m}$ の無電解銅めっきを施し、プリント配線板を製造した。

【0060】なお、本実施例で用いた接着剤のマトリッ



m以下の樹脂粒子が見られた。また、上記エポキシ樹脂微粉末を混合しない樹脂組成の混合物を硬化させて得られた硬化物は、振動周波数6.28 rad/sec、昇温速度5℃/分の条件で粘弾性測定試験を行ったところ、ガラス転移温度T<sub>g</sub>のピークが1つであった。従って、本実施例で用いた接着剤のマトリックスは、擬似均一相溶構造を呈していると考えられる。

【0061】(実施例3) 熱硬化性樹脂+熱可塑性樹脂

(1) ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、商品名:エピコート828エポキシ当量 190、分子量 380) 70重量部、ポリエーテルスルホン(PES)

(ICI製、商品名:Victrex) 30部、イミダゾール系硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN) 10重量部およびエポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B)を平均粒径5.5 μmのものを20重量部、平均粒径0.5 μmのものを10重量部を混合した後、ジメチルホルムアミド/ブチルセロソルブ(1/1)混合溶剤を添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPSに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

(2) この接着剤溶液をローラーコーター(サマトロニクス貿易製)を使用して銅箔が貼着されていないガラスエポキシ絶縁板(京芝ケミカル製)上に塗布し、その後、80℃で1時間、120℃で2時間、150℃で4時間、乾燥硬化させて厚さ20 μmの接着剤層を形成した。

(3) 接着剤層を形成した上記基板を、クロム酸水溶液(CrO<sub>3</sub>, 500g/l)に70℃で15分間浸漬して接着剤層の表面を粗化し、次いで、中和溶液(シブレイ製)に浸漬したのち水洗した。

(4) 接着剤層の表面を粗化した基板にパラジウム触媒(シブレイ製)を付与して接着剤層の表面を活性化させ、次いで露法に従いめっきレジストを設け、その後、表2に示す組成のアディティブ用無電解めっき液に1時間浸漬して、めっき膜の厚さが25 μmの無電解銅めっきを施し、プリント配線板を製造した。

【0062】なお、本実施例で用いた接着剤のマトリックスに相当する樹脂のみを上記条件で熱硬化させて得られた硬化物は、TEM観察したところ、平均粒径0.1 μm以下の樹脂粒子が見られた。また、上記エポキシ樹脂微粉末を混合しない樹脂組成の混合物を硬化させて得られた硬化物は、振動周波数6.28 rad/sec、昇温速度5℃/分の条件で粘弾性測定試験を行ったところ、ガラス転移温度T<sub>g</sub>のピークが1つであった。従って、本実施例

【0063】(実施例4) 熱硬化性樹脂+熱可塑性樹脂

(1) 基本的には実施例1と同様であるが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート828) 60重量部、ポリエーテルスルホン(PES)(ICI製、商品名:Victrex) 40重量部、イミダゾール系硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN) 5重量部およびエポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B)を平均粒径5.5 μmのものを20重量部、平均粒径0.5 μmのものを10重量部を混合した後、ジメチルホルムアミド/ブチルセロソルブ(1/1)混合溶剤を添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPSに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

【0064】本実施例の接着剤のマトリックス樹脂のみを硬化させて得られた硬化物は、その断面を塩化メチレン(PESを溶解する)でエッチングしてSEM観察したところ、平均粒径0.2 ~ 2 μmのエポキシ樹脂リッチと考えられる球状物の連続構造(共連続構造)が見られた。

【0065】(実施例5) 熱硬化性樹脂+熱可塑性樹脂

(1) 基本的には実施例1と同様であるが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エピコート828) 50重量部、ポリエーテルスルホン(PES)(ICI製、商品名:Victrex) 50重量部、イミダゾール系硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN) 5重量部およびエポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B)を平均粒径5.5 μmのものを20重量部、平均粒径0.5 μmのものを10重量部を混合した後、ジメチルホルムアミド/ブチルセロソルブ(1/1)混合溶剤を添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPSに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

【0066】本実施例の接着剤のマトリックス樹脂のみを硬化させて得られた硬化物は、その断面をPESを溶解させる塩化メチレンでエッチングしてSEM観察したところ、平均粒径2 ~ 5 μm程度のエポキシ樹脂リッチと考えられる球状物が見られた。マトリックス樹脂は、エポキシリッチの球状物がPESリッチのベースに浮かんだいわゆる海-島構造(球状ドメイン構造)であった(図4参照)。

【0067】(比較例1) 熱硬化性樹脂のみ

(1) フェノールノボラック型エポキシ樹脂(油化シェル製、商品名:エピコート154) 100重量部、イミダゾール系硬化剤(四国化成製、商品名:2P4MHZ) 4重量部およびエポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B)を平均粒径5.5 μmのものを20重量部、平均粒径0.5 μmのものを10重量部を混合した後、ジメチルホルムアミド/ブチルセロソルブ(1/1)混合溶剤を添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPSに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

(2) この接着剤溶液をローラーコーター(サマトロ



／分の条件で粘弾性測定試験を行ったところ、ガラス転移温度 $T_g$ のピークが1つであった。従って、本実施例で用いた接着剤のマトリックスは、擬似均一相溶構造を呈していると考えられる。

し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

(2) この接着剤溶液をローラーコーター（サーマトロニクス貿易製）を使用して銅箔が貼着されていないガラ

50 スエポキシ絶縁板（東芝ケミカル製）上に塗布し、その

後、100℃で1時間、150℃で5時間、乾燥硬化させて厚さ20μmの接着剤層を形成した。

(3) 接着剤層を形成した上記基板を、クロム酸水溶液（CrO<sub>3</sub>、500g/l）に70℃で15分間浸漬して接着剤層の表面を粗化し、次いで、中和溶液（シブレイ製）に浸漬したのち水洗した。

(4) 接着剤層の表面を粗化した基板にパラジウム触媒（シブレイ製）を付与して接着剤層の表面を活性化させ、その後、表2に示す組成のアディティブ用無電解めっき液に1時間浸漬して、めっき膜の厚さが25μmの無電解銅めっきを施し、プリント配線板を製造した。

【0068】実施例1～5および比較例1にて製造した\*

\*プリント配線板における無電解銅めっき膜のピール強度、ならびに接着剤層の絶縁抵抗とガラス点移転T<sub>g</sub>を測定した。さらに、-65℃×30min～125℃×30minのヒートサイクル試験を行った。その結果を表3に示す。この表に示す結果から明らかなように、疑似均一相溶解構造、共連続構造、球状ドメイン構造を示す樹脂複合体を無電解めっき用接着剤層として用いることにより、接着強度、絶縁性、耐熱性およびヒートサイクル特性が従来のものに比べ著しく向上したプリント配線板を製造することができる。

【0069】

【表3】

		ピール強度 (kg/cm)	絶縁抵抗 (Ω)	T <sub>g</sub> (℃)	ヒートサイクル 特性	誘電率
実施例	1	2.8	10 <sup>11</sup>	220	>1000	3.5
	2	2.6	10 <sup>11</sup>	210	>1000	3.4
	3	2.5	10 <sup>11</sup>	200	>1000	3.4
	4	2.1	10 <sup>10</sup>	180	>500	3.4
	5	1.9	10 <sup>10</sup>	180	>500	3.5
比較例1		1.6	10 <sup>11</sup>	160	<400	4.0

【0070】（実施例6）熱硬化性樹脂（一部感光化）+熱可塑性樹脂

(1) ガラスエポキシ銅張積層板（東芝ケミカル製）上に感光性ドライフィルム（デュボン製）をラミネートし、所望の導体回路パターンが描画されたマスクフィルムを通して紫外線露光させ画像を焼き付けた。次いで、1,1,1-トリクロロエタンで現像を行い、塩化第二銅エッチング液を用いて非導体部の銅を除去した後、メチレンクロリドでドライフィルムを剥離した。これにより基板上に複数の導体パターンからなる第1層導体回路を有する配線板を作成した。

(2) エポキシ樹脂粒子（東レ製、平均粒径3.9μm）200gを、5 lのアセトン中に分散させて得たエポキシ樹脂粒子懸濁液中へ、ヘンシェルミキサー内で攪拌しながら、アセトン1 lに対してエポキシ樹脂（三井石油化学製）を30gの割合で溶解させたアセトン溶液中にエポキシ樹脂粉末（東レ製、平均粒径0.5μm）300gを分散させて得た懸濁液を滴下することにより、上記エポキシ樹脂粒子表面にエポキシ樹脂粉末を付着せしめた後、上記アセトンを除去し、その後、150℃に加熱して、疑似粒子を作成した。この疑似粒子は、平均粒径が約4.3μmであり、約75重量%が、平均粒径を中心として±2μmの範囲に存在していた。

(3) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（袖化シェル製、エポキシ当量 210、分子量 2000）の50%アクリル化物を70重量部、ポリエーテルスルホン（P.E.S）30重量部、

ノン-1（チバ・ガイギー製）4重量部、イミダゾール系硬化剤（四国化成製、商品名：ZE4MZ-CN）4重量部、および前記(2)で作成した疑似粒子50重量部を混合した後、ブチルセロソルブを添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度250cpsに調整し、続いて、3本ロールで循環して感光性樹脂組成物の溶液を調製した。

(4) この感光性樹脂組成物の溶液を、前記(1)で作成した配線板上に、ナイフコーターを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、70℃で乾燥させて厚さ約50μmの感光性樹脂絶縁層を形成した。

(5) 前記(4)の処理を施した配線板に、100μmφの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯500mj/cm<sup>2</sup>で露光した。これをクロロセン溶液で超音波現像処理することにより、配線板上に100μmφのバイアホールとなる開口を形成した。さらに、前記配線板を超高圧水銀灯により約3000mj/cm<sup>2</sup>で露光し、100℃で1時間、その後150℃で5時間の加熱処理することによりフォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口を有する樹脂層間層を形成した。

(6) 前記(5)の処理を施した配線板を、過マンガン酸カリウム（KMnO<sub>4</sub>、500g/l）に70℃で15分間浸漬して層間樹脂絶縁層の表面を粗化し、次いで、中和溶液（シブレイ製）に浸漬した後水洗した。

(7) 樹脂絶縁層の表面を粗化した基板にパラジウム触媒（シブレイ製）を付与して絶縁層の表面を活性化させ、その後、表2に示す組成のアディティブ用無電解め

50

(12)

特開2001-192844

21

(8) 前記(4)～(7)までの工程を2回繰り返した後、さらに前記(1)の工程を行うことにより、配線層が4層のビルドアップ多層配線板を製造した(図5参照)。

【0071】なお、本実施例で用いた接着剤のマトリックスに相当する樹脂のみを上記条件で熱硬化させて得られた硬化物は、その断面を塩化メチレンでエッチングしてSEM観察したところ、平均粒径0.2～2μmのエポキシ樹脂リッチと考えられる球状物の連続構造(共連続構造)が見られた(図6参照)。また、上記エポキシ樹脂微粉末を混合しない樹脂組成の混合物を硬化させて得られた硬化物は、振動周波数6.28 rad/sec、昇温速度5℃/分の条件で粘弾性測定試験を行ったところ、ガラス転移温度T<sub>g</sub>のピークが2つであった(図7参照)。従って、本実施例で用いた接着剤のマトリックスは、共連続構造を呈していると考えられる。

【0072】(実施例7)熱硬化性樹脂(一部感光化)+熱可塑性樹脂

(1) 基本的には実施例6と同様であるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の25%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(CNA25、分子量4000)、PES(分子量17000)、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4M2-CN)、感光製モノマーであるトリメチルトリアクリレート(TMPTA)、光開始剤(チバガイギー製、商品名:I-907)を用い、下記組成でDMFを用いて混合し、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B)を平均粒径5.5μmのものを20重量部、平均粒径0.5μmのものを10重量部を混合した後、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPsに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

樹脂組成:感光化エポキシ/PES/TMPTA/I-907/イミダゾール=75/25/10/5/5

この接着剤の硬化は、25℃で真空乾燥を行い、これをUV硬化させた後、熱硬化して行った。

【0073】本実施例の接着剤のマトリックスに相当する樹脂のみを、上記条件で真空乾燥、UV硬化、熱硬化させて得られた硬化物は、実施例1と同様にTEM観察したところ、平均粒径0.1μm以下の樹脂粒子が見られた。また、上記エポキシ樹脂微粉末を混合しない樹脂組成の混合物を硬化させて得られた硬化物は、振動周波数6.28 rad/sec、昇温速度5℃/分の条件で粘弾性測定試験を行ったところ、ガラス転移温度T<sub>g</sub>のピークが1つであった。従って、本実施例で用いた接着剤のマトリックスは、擬似均一相溶構造を呈していると考えられる(図3参照)。また、図8および図9には、それぞれ硬化前と硬化後の接着剤層のSEM断面写真を示した。

【0074】(実施例8)熱硬化性樹脂(一部感光化)

22

ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の25%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(CNA25、分子量4000)、PES(分子量17000)、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4M2-CN)、感光製モノマーであるトリメチルトリアクリレート(TMPTA)、光開始剤(チバガイギー製、商品名:I-907)を用い、下記組成でDMFを用いて混合し、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B)を平均粒径5.5μmのものを20重量部、平均粒径0.5μmのものを10重量部を混合した後、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPsに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

樹脂組成:感光化エポキシ/PES/TMPTA/I-907/イミダゾール=75/25/10/5/5

この接着剤の基本組成は実施例7と同じであるが、この接着剤の硬化は、実施例7と異なり、50℃で真空乾燥を行い、これをUV硬化させた後、熱硬化して行った。

【0075】本実施例の接着剤の樹脂マトリックスに相当する樹脂を硬化させて得られた硬化物は、その断面を塩化メチレンでエッチングしてSEM観察したところ、平均粒径0.2～2μmのエポキシ樹脂リッチと考えられる球状物の連続構造(共連続構造)が見られた。

【0076】(実施例9)熱硬化性樹脂(一部感光化)+熱可塑性樹脂

(1) 基本的には実施例6と同様であるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の25%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(CNA25、分子量4000)、PES(分子量17000)、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4M2-CN)、感光製モノマーであるトリメチルトリアクリレート(TMPTA)、光開始剤(チバガイギー製、商品名:I-907)を用い、下記組成でDMFを用いて混合し、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B)を平均粒径5.5μmのものを20重量部、平均粒径0.5μmのものを10重量部を混合した後、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPsに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

樹脂組成:感光化エポキシ/PES/TMPTA/I-907/イミダゾール=75/25/10/5/5

この接着剤の基本組成は実施例7と同じであるが、この接着剤の硬化は、実施例7と異なり、80℃で乾燥を行い、これをUV硬化させた後、熱硬化(80～200℃)して行った。

【0077】本実施例のマトリックスに相当する樹脂のみを同じ条件で硬化させて得られた硬化物は、その断面をPESを溶解させる塩化メチレンでエッチングしてSEM観察したところ、平均粒径2～5μm程度のエポキシ樹脂リッチと考えられる球状物が見られた。マトリッ

50

構造)であった。

【0078】上述した実施例7～実施例9のように、乾燥条件を変えることにより、同じ組成の接着剤から疑似均一相溶解構造、共連続構造、球状ドメイン構造の硬化物が得られることが判った。この理由は、感光性接着剤の場合は、乾燥時点で均一構造であれば、光硬化で迅速に硬化が行われるため、その後の熱硬化による相分離が極めて発生しにくいからである。なお、参考までに相図を図10～12に示す。相図は、実施例7～9とは作成条件が異なり、感光化エポキシ/PES/TMPTA/I-907/イミダゾール=75/25/20/5/5であった。

【0079】(実施例10) 感光性樹脂+熱可塑性樹脂

(1) この実施例は、熱硬化性樹脂の代わりに感光性樹脂を用いた例であり、基本的には実施例6と同様であるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(袖化シェル製)のエポキシ基の100%アクリル化した感光性オリゴマー、PES、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN)、感光製モノマーであるトリメチルトリアクリレート(TMPTA)、光開始剤(チバガイギー製、商品名:I-907)を用い、下記組成でDMFを用いて混合し、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂微粉末(東レ製、商品名:トレパールEP-B)を平均粒径5.5μmのものを20重量部、平均粒径0.5μmのものを10重量部を混合した後、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPsに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

樹脂組成:感光化エポキシ/PES/TMPTA/I-907/イミダゾール=80/20/10/5/5

この接着剤の硬化は、25℃で真空乾燥を行い、これをUV硬化させた後、熱硬化して行った。

【0080】本実施例の接着剤のマトリックスに相当する樹脂のみを上記条件で真空乾燥、UV硬化、熱硬化させて得られた樹脂は、実施例1と同様にTEM観察したところ、平均粒径0.1μm以下の樹脂粒子が見られた。また、上記エポキシ樹脂微粉末を混合しない樹脂組成の混合物を硬化させて得られた硬化物は、振動周波数6.28rad/sec、昇温速度5℃/分の条件で粘弾性測定試験を行ったところ、ガラス転移温度T<sub>g</sub>のピークが1つであった。従って、本実施例で用いた接着剤のマトリックスは、疑似均一相溶解構造を呈していると考えられる(図3参照)。

【0081】(実施例11) 感光性樹脂+熱可塑性樹脂

(1) 基本的には実施例6と同様であるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(袖化シェル製)のエポキシ基の100%アクリル化した感光性オリゴマー、フェノキシ樹脂、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2F\*

\*4MZ-CN)、感光製モノマーであるトリメチルトリアクリレート(TMPTA)、光開始剤(チバガイギー製、商品名:I-907)を用い、下記組成でDMFを用いて混合し、さらにこの混合物に対して平均粒径3.5μmの凝集エポキシ樹脂微粉末(特開H1-301775号の実施例1参照)を30重量部、混合した後、ジメチルホルムアミド/ブチルセロソルブ(1/1)混合溶剤を添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPsに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

10 樹脂組成:感光化エポキシ/フェノキシ/TMPTA/I-907/イミダゾール=79/30/10/5/5

【0082】本実施例の接着剤の樹脂マトリックスに相当する樹脂を硬化させて得られた硬化物は、その断面を2-ブタノン(フェノキシ樹脂を溶解する)でエッチングしてSEM観察したところ、平均粒径0.2～2μmのエポキシ樹脂リッチと考えられる球状物の連続構造(共連続構造)が見られた。

【0083】(実施例12) 感光性樹脂+熱可塑性樹脂

(1) 基本的には実施例6と同様であるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(袖化シェル製)のエポキシ基の100%アクリル化した感光性オリゴマー、PSF、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN)、感光製モノマーであるトリメチルトリアクリレート(TMPTA)、光開始剤(チバガイギー製、商品名:I-907)を用い、下記組成でDMFを用いて混合し、さらにこの混合物に対して平均粒径3.5μmの凝集エポキシ樹脂微粉末(特開H1-301775号の実施例1に製法は記載されている)を30重量部、混合した後、ジメチルホルムアミド/ブチルセロソルブ(1/1)混合溶剤を添加しながら、ホモディスパー攪拌機で粘度120CPsに調整し、続いて、3本ロールで混練して接着剤溶液を得た。

30 樹脂組成:感光化エポキシ/PSF/TMPTA/I-907/イミダゾール=60/40/10/5/5

【0084】本実施例の接着剤を構成するマトリックス樹脂のみを硬化させて得られた硬化物は、その断面をPSFを溶解させる塩化メチレンでエッチングしてSEM観察したところ、平均粒径2～5μm程度のエポキシ樹脂リッチと考えられる球状物が見られた。マトリックス樹脂は、エポキシリッチの球状物がPSFリッチのベースに浮かんだいわゆる海-島構造(球状ドメイン構造)であった。

【0085】(比較例2) 熱硬化性樹脂のみ

(1) 以下に示す樹脂組成以外は実施例6と同様にし、エポキシ樹脂からなる疑似粒子含有の感光性樹脂組成物の溶液を調整し、第1層導体回路を有する配線板の上に、厚さ約50μmの層間樹脂絶縁層とめっき膜の厚さが25μmの無電解銅めっき膜を交互に形成し、配線層が4層のビルドアップ多層配線板を製造した。

基の 100%アクリル化した感光性オリゴマー、フェノキシ樹脂、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：ZE\*〔樹脂組成〕）が25 $\mu$ mの無電解銅めっき膜を交互に形成し、配線層が4層のビルドアップ多層配線板を製造した。

①クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（袖化シェル製）の

- 50%アクリル化物 : 60重量部  
 ②ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製） : 40重量部  
 ③ジアリルテレフタレート : 15重量部  
 ④2-メチル-1- [4-（メチルチオ）フェニル]-2-  
 モリフォリノプロパノン-1（チバ・ガイギー製） : 4重量部  
 ⑤イミダゾール系硬化剤（四国化成製、商品名：2PMH2） : 4重量部

【0086】実施例6～12および比較例2にて製造したビルドアップ多層配線板における無電解めっき膜のピール強度、ならびに層間樹脂絶縁層の絶縁抵抗とガラス転移温度 $T_g$ を測定した。さらに、 $-65^{\circ}\text{C}\times 30\text{min} \sim 125^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ のヒートサイクル試験を行った。その結果を表4に示す。この表に示す結果から明らかなように、疑似均一相溶解構造、連続構造、球状ドメイン構造\*

\* 造を示す本発明の無電解めっき用接着剤層を用いることにより、接着強度、絶縁性、耐熱性およびヒートサイクル特性が従来のものに比べ著しく向上したプリント配線板を製造することができる。

【0087】

【表4】

		ピール強度 (kg/cm)	絶縁抵抗 ( $\Omega$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ピール特性	剥離率
実施例	6	2.2	$10^{11}$	200	>500	3.5
	7	2.8	$10^{12}$	210	>1000	3.4
	8	2.2	$10^{12}$	180	>500	3.4
	9	1.9	$10^{11}$	200	>500	3.4
	10	2.8	$10^{11}$	220	>1000	3.4
	11	2.2	$10^{12}$	200	>500	3.5
	12	1.9	$10^{12}$	180	>500	3.4
比較例2		1.6	$10^{11}$	160	<400	4.0

【0088】なお、上記ピール強度、絶縁抵抗、ガラス転移温度およびヒートサイクル試験の方法または評価方法を説明する。

#### (1) ピール強度

JIS-C-6481

#### (2) 絶縁抵抗

基板に層間絶縁層を形成し、粗化したのち触媒付与を行い、次いで、めっきレジストを形成してレジストパターンを作成した。その後、無電解めっきを施し、パターン間の絶縁抵抗を測定した。なお、パターン間絶縁性は、 $L/S = 75/75\mu\text{m}$ のくしばパターンにて、 $80^{\circ}\text{C}/85\%/24\text{V}$ 、100時間後の値を測定した。

#### (3) ガラス転移温度 $T_g$

動的粘弾性測定により測定した。

#### (4) ヒートサイクル試験

$-65^{\circ}\text{C}\times 30\text{min} \sim 125^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ のヒートサイクル試験を行い、クラックの発生と層間絶縁層の剥離の有無を調べ、その耐久サイクル数で評価した。

#### 【0089】（実施例13）金属調メラミン化粧板

実施例1～12では、プリント配線板に関する実施例を記載したが、本実施例は、化粧板への応用である。

(1) 坪量が $10\sim 80\text{g}/\text{m}^2$ の木材パルプ繊維抄造紙に、メラミン樹脂を含浸させて、これを乾燥させ、厚さ $100\mu\text{m}$ の含浸紙とした。

$^{\circ}\text{C}$ で2時間、 $120^{\circ}\text{C}$ で5時間、 $150^{\circ}\text{C}$ で2時間、加熱硬化させて厚さ $20\mu\text{m}$ の無電解めっき用接着剤層を形成した。

(3) この接着剤層をクロム酸水溶液（ $\text{CrO}_3$ 、 $500\text{g}/\text{l}$ ）に $70^{\circ}\text{C}$ で15分間浸漬して接着剤層の表面を粗化し、次いで、中和溶液（シブレイ製）に浸漬したのち水洗して、 $R_m a x = 10 \pm 5\mu\text{m}$ の接着剤層を得た。

(4) 接着剤層の表面を粗化した基板に、パラジウム触媒（シブレイ製）を付与して接着剤層の表面を活性化させ、常法に従い、無電解銀めっきを行い、表面に厚さ $60\mu\text{m}$ の銀層を形成した。

(5) この銀層の表面に、前記(1)で得られたメラミン樹脂含浸紙をオーバーレイ紙として積層した。

(6) さらに、このオーバーレイ紙の上に $1\sim 60\mu\text{m}$ の凹凸が設けられた駒型板を積層し、 $30\sim 80\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下で $130\sim 170^{\circ}\text{C}$ で熱圧着することにより、オーバーレイ紙を設けるとともに、その表面にエンボス加工を施して、金属光沢を持つメラミン化粧板を得た。

【0090】このメラミン化粧板は、表面が透光性で凹凸を持つメラミン樹脂層が形成されているため、この凹凸がレンズの役割を果たし、下層の銀層が浮き上がって見え、化粧板に銀の光沢が映えて、意匠性に優れるものであった。さらに、この化粧板に対して、 $-65^{\circ}\text{C}\times 30\text{min} \sim 125^{\circ}\text{C}\times 30\text{min}$ のヒートサイクル試験を行ったが、



【0091】

【発明の効果】以上説明したようにこの発明によれば、無電解めっき用接着剤の耐熱性樹脂マトリックスとして、未硬化の感光性樹脂と熱可塑性樹脂との混合物を用い、その混合物を硬化処理することによって複合化して疑似均一相溶構造、共連続構造もしくは球状ドメイン構造を形成した樹脂複合体を無電解めっき用接着剤層として用いることができるので、耐熱性、電気絶縁性および化学的安定性を低下させることなく、樹脂マトリックスを強靱化し、接着剤層や層間絶縁層と無電解めっき膜との密着性を著しく改善することができる。これにより、より高密度でパターン精度の高い配線においてもピール強度に優れたプリント配線板を安定して提供することができる。また、ピール強度に優れたため、プリント配線板だけでなく、化粧板などの建築材など、めっき膜が被覆された各種構造材、部品への応用ができ、産業上有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプリント配線板の一実施例を示す製造工程図である。

【図2】本発明にかかる疑似均一相溶構造を示す樹脂複合体の動的粘弾性測定結果を示す図である。

【図3】本発明にかかる樹脂複合体の疑似均一相溶構造を示す結晶構造のTEM写真である。

【図4】本発明にかかる樹脂複合体の球状ドメイン構造\*

\*を示す結晶構造のSEM写真である。

【図5】本発明のプリント配線板の一実施例を示す他の製造工程図である。

【図6】本発明にかかる樹脂複合体の共連続構造を示す結晶構造のSEM写真である。

【図7】本発明にかかる共連続構造を示す樹脂複合体の動的粘弾性測定結果を示す図である。

【図8】乾燥後硬化前の接着剤層断面の結晶構造のSEM写真である。

【図9】硬化後の接着剤層断面の結晶構造のSEM写真である。

【図10】CNA 25/PES/TMPTA系混合物の乾燥温度と硬化後の樹脂複合体の状態との関係を示す相図である。

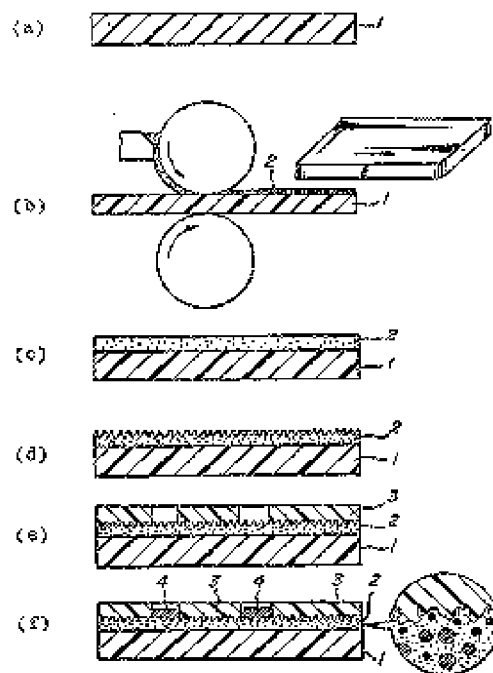
【図11】CNA 25/PES系混合物の乾燥温度と硬化後の樹脂複合体の状態との関係を示す相図である。

【図12】エポキシ/PES系混合物の乾燥温度と硬化後の樹脂複合体の状態との関係を示す相図である。

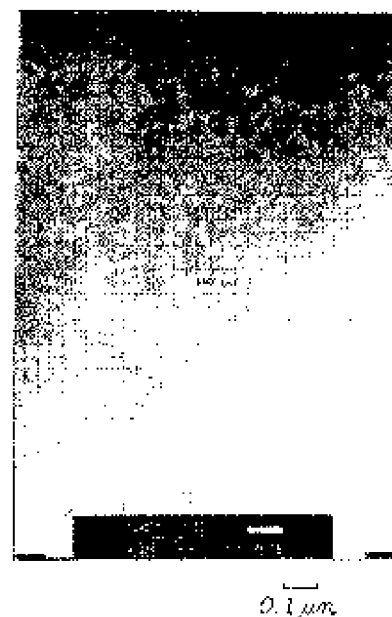
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 接着剤層
- 3 レジスト
- 4, 6, 8, 10 導体
- 5 バリアホール

【図1】



【図3】

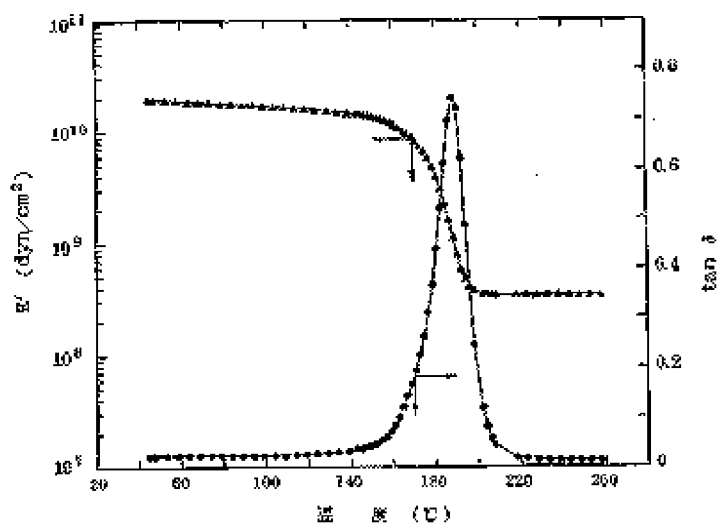




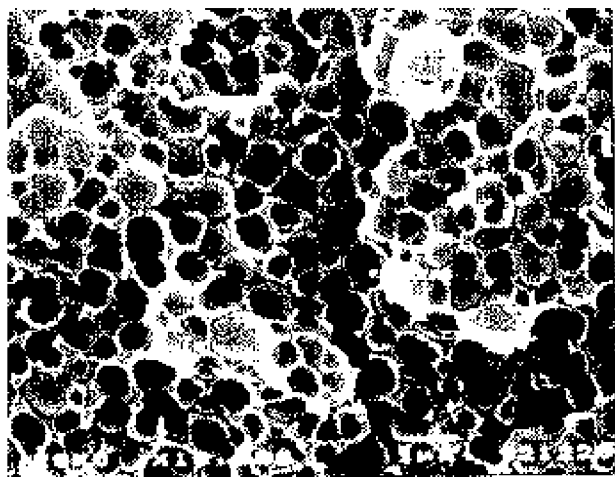
(15)

特開2001-192844

【例2】

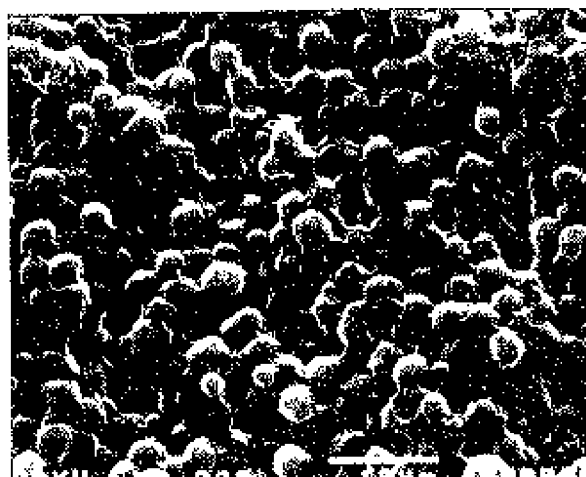


【图 4】



1 \_\_\_\_\_  
I *mu*re

【图 6】



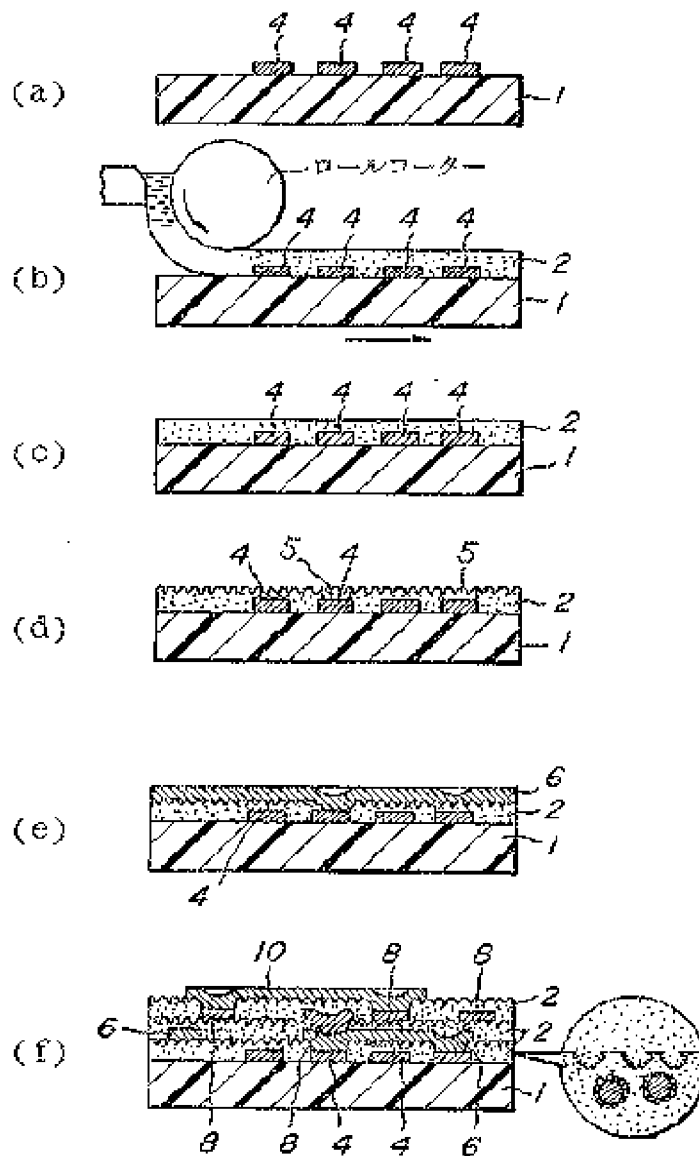
10 min



(17)

特開2001-192844

【図5】







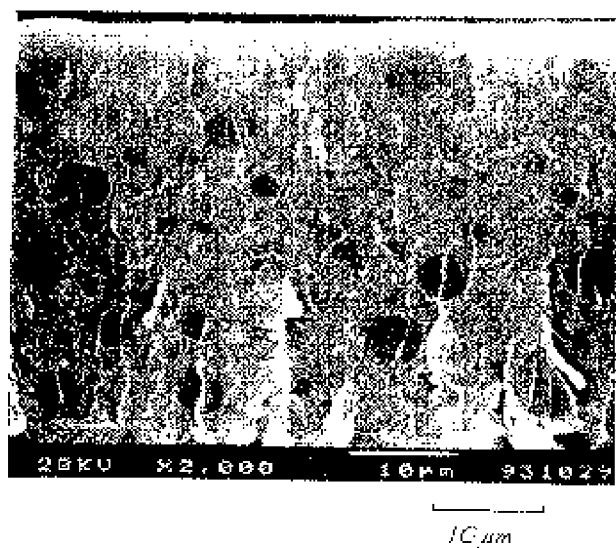
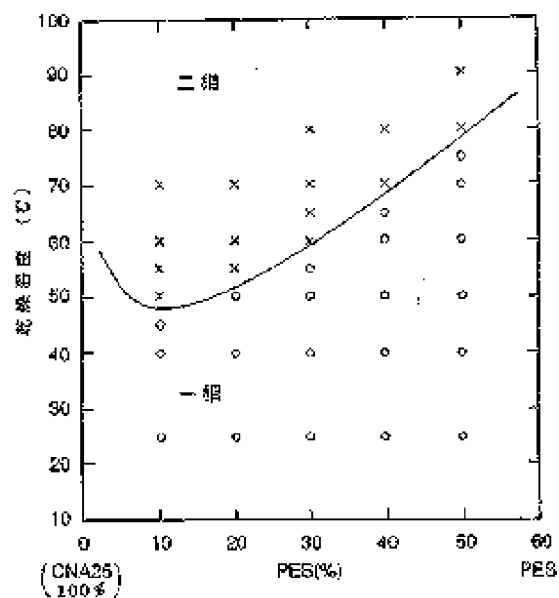





(19)

特開2001-192844

【图9】


$$[\begin{smallmatrix} \times \\ \times \end{smallmatrix} \quad 1 \quad 1]$$


【 1 2】

